



# Relations entre composition des betons, exothermie en cours de prise et resistance en compression

Vincent Waller

## ► To cite this version:

Vincent Waller. Relations entre composition des betons, exothermie en cours de prise et resistance en compression. Matériaux. Ecole des Ponts, 1999. Français. NNT : 1999ENPC9909 . tel-01223803

**HAL Id: tel-01223803**

**<https://hal-enpc.archives-ouvertes.fr/tel-01223803>**

Submitted on 4 Nov 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Doctorat de l'École Nationale des Ponts et Chaussées

Spécialité Structures et Matériaux

Thèse présentée par

Vincent WALLER

sujet

RELATIONS ENTRE COMPOSITION DES BETONS,  
EXOTHERMIE EN COURS DE PRISE  
ET RESISTANCE EN COMPRESSION

soutenue le 11 janvier 1999  
devant le jury composé de :

Mmes	MORANVILLE	Rapporteuse
	ZANNI	Présidente
et MM.	ACKER	Examineur
	CARLES-GIBERGUES	Rapporteur
	DE LARRARD	Directeur de thèse
	DRON	Examineur
	LAPLANTE	Examineur
	PELLEQUER	Examineur



**RELATIONS ENTRE COMPOSITION DES BETONS,  
EXOTHERMIE EN COURS DE PRISE  
ET RESISTANCE EN COMPRESSION**





A Electricité de France, au Ministère de la Recherche et à l'Agence Nationale pour la Recherche Technologique, à l'entreprise LEON GROSSE, au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, qui ont supporté le poids financier de ces travaux,

et plus particulièrement à MM. BONNET et LETEY ainsi qu'à Myriam LAPRAND, de l'entreprise LEON GROSSE, à Gérard MAFFIOLO, Joël OLIVIER et Alain PELLEQUER, d'EDF, qui m'ont encouragé et/ou suivi tout au long de la réalisation de cette thèse,

à Catherine GARNIER et Mlle LEMESLE, de la documentation du LCPC, à Jean-Michel TORRENTI, du Commissariat à l'Energie Atomique, à Sylvie LECRUX-TRUDEL, du CTG-Italcementi et à Joël OLIVIER de nouveau, pour la précieuse aide qu'elles et ils m'ont apportée au cours de ma recherche bibliographique,

à l'entreprise Sika, qui a gracieusement offert le Sikament HR401 utilisé dans certains des bétons testés,

au CTG-Italcementi, pour le soutien logistique au moment de la finalisation et de la reproduction de ce mémoire,

à Jean-Michel TORRENTI de nouveau, qui a déniché au CEA et prêté au LCPC un calorimètre adiabatique pour béton, ce qui a permis de doubler le nombre d'essais de ce type réalisés pendant ces travaux, et d'augmenter ainsi, et dans des proportions largement plus grandes, la richesse du jeu de résultats obtenus,

à Pascal FAUCON, du CEA, pour sa collaboration aux essais de diffractométrie des rayons X,

à Bruno DUTHOIT et surtout à Hassina KADA-BENAMEUR, de l'équipe Thermique-Instrumentation du Laboratoire d'Artois de Mécanique et d'Habitat de la Faculté des Sciences Appliquées de l'Université d'Artois de Béthune, qui ont réalisé pour nous les essais de calorimétrie isotherme sur béton,

à Hélène ZANNI et à toute son équipe, et en particulier à Samuel PHILIPPOT, du Laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris, qui ont réalisé pour nous, dans le cadre d'un contrat avec le LCPC, les essais de spectrométrie par résonance magnétique nucléaire, avec une pensée spéciale pour Samuel qui ne lira pas ces lignes,

à El-Hadj KADRI, de l'IUP de Cergy-Pontoise, pour nos discussions calorimétriques,

à Pierre NAPROUX, de l'entreprise SIFRACO, et à M. CARLES-GIBERGUES, de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, pour leur collaboration et les fructueux échanges qui ont accompagné la rédaction de l'article reprenant le chapitre IV de cette thèse,

à toutes les équipes du LCPC qui m'ont encouragé, accompagné, aidé et supporté (dans tous les sens du terme) dans la réalisation de ces travaux, et en particulier...

à Jean PEYBERNARD, pour la qualité de son enseignement et de ses conseils en matière de statistiques qui continuent aujourd'hui de m'aider, à Jacques CAMPIN, pour son génie prototypaire, à Michel JOLY, à qui l'électronique au LCPC doit énormément, et à Claude BOULAY à qui l'instrumentation de la division BCOA ne doit pas moins,

à Gérard PLATRET, à Arnaud PLANTET et à Roland LAVARENNE, du laboratoire Etudes Minéralogiques et Transition de Phases de la section Comportement Physico-Chimique des Matériaux du service Physico-Chimie des Matériaux, qui ont réalisé, avec beaucoup de patience, une quantité considérable d'essais de DRX,

à Valérie MONDON, à Bruno ZITOUN et surtout à Philippe TOUZE, de la section d'Analyse et d'Expertise des Matériaux du service Physico-Chimie des Matériaux, qui ont été sollicités

autant voire plus que l'équipe précédente, et qui ont réalisé avec tout autant de patience et de compréhension, les essais d'analyses chimiques,

à Pierre ROUSSEL et à Johnny DE SAINT JORES, de la section Microstructure et Durabilité des Bétons de la division Bétons et Ciments pour Ouvrage d'Art, pour leur aide constante dans la réalisation des essais de calorimétrie adiabatique, et pour la réalisation des essais de calorimétrie de Langavant et de mesure de résistance sur mortier,

à Paul ACKER, à Franz-Josef ULM, à Thierry CHAUSSADENT et surtout à Roger DRON, pour les longues et riches conversations, pour leurs conseils précieux et leur disponibilité,

à la division BCOA dans son ensemble, équipe dont la remarquable ambiance a constitué un milieu ô combien favorable à la réalisation de cet ouvrage et dont les « vendredi béton » ont été riches d'échanges fructueux ; à Paul ACKER (de nouveau) donc, à Véronique BAROGHEL-BOUNY, à M. BELLOC, à Claude BOULAY de nouveau, à Jean-François BOUTELOUP, à Sabine CARE, à Jérôme CARRIAT, à Johnny DE SAINT JORES de nouveau, à Josette GAWSEWITCH, à François GUERRIER, à Marie-France LE DIOURON, à Fabrice LE MAOU, à Robert LE ROY, à Stéphane MAZOUNIE, à Marie PATANE, à Mme PODESTA, à Stéphane RENWEZ, à Pierre ROSSI, à Pierre ROUSSEL de nouveau, à Thierry SEDRAN, à Jean-Joseph SERRANO, à Jean-Daniel SIMITAMBE, à François TOUTLEMONDE, à Franz-Josef ULM, à Lucette VERCASSON, à Géraldine VILLAIN,

en particulier aux stagiaires et aux thésards : Nidal AL AKCHAR, Pascal CASANOVA, Jean-Marie DESIR, Laurent GRANGER, Chong HU, Ali KHEIRBEK, Thierry LASSABATERE, Delphine LAVEISSIERE, Sabrina PERLO, Jérôme SERCOMBE, Alain TRUDEL,

et tout particulièrement aux joyeux lurons, compagnons de café ou de thé, de creux et de crêtes de vague, de rock et de tangos, ainsi qu'au franco-argentin patriarche haut en couleurs : Ramzi BENROMDHANE, Isabelle GUENOT-DELAHAIE, Denis KAPLAN et (Juan-)Carlos VIÑAMBRES,

à Mme MORANVILLE et à M. CARLES-GIBERGUES, rapporteurs de ce mémoire, ainsi qu'à Mme ZANNI, à Paul ACKER, à Roger DRON, à Pierre LAPLANTE et à Alain PELLEQUER, pour avoir accepté d'ingurgiter ces pages et de faire partie du jury,

à François DE LARRARD, mon maître au cours de cette exceptionnelle expérience que fut la réalisation de cette thèse, pour sa grande disponibilité, pour ses conseils avisés, pour ses encouragements constants, pour son soutien sans faille, pour sa patience infinie, pour ses talents de directeur de thèse, de musicien, d'œnologue et j'en passe,

enfin, à Catherine, qui a accepté, avec toujours beaucoup de patience et de compréhension, de partager constamment avec moi le poids de cette longue thèse,

à toutes et tous,

je souhaite dire un très très grand merci<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Et à celles ou ceux que j'aurais bien involontairement oublié(e)s, j'adresse piteusement 1 m<sup>3</sup> d'excuses.

### Petit aparté d'ordre orthographique

Lors de sa séance du 3 mai 1990, l'Académie française, après examen de sa commission du dictionnaire, approuvait à l'unanimité le document officiel contenant les recommandations du Conseil supérieur de la langue française, et qui fut, à l'époque, souvent improprement appelé « réforme de l'orthographe ». Le 17 janvier 1991, l'Académie rappelait "*que l'orthographe de l'époque rest[ait] d'usage et que les recommandations ne port[aient] que sur des mots qui pourr[aient] être écrits de manière différentes sans constituer des incorrections ni être jugés comme des fautes*". Elle ajoutait que, "*selon une procédure qu'elle a[vait] souvent mis en œuvre, elle souhait[ait] que ces simplifications ou unifications soient soumises à l'épreuve du temps*", et "*se propos[ait] de juger, après une période d'observation, des graphies et emplois que l'usage aur[ait] retenus*" en se "*réserv[ant] de confirmer ou infirmer alors les recommandations proposées*" [MASSON 1991].

A l'heure de rédiger ce mémoire, on a fait le choix d'appliquer ces recommandations. Une d'entre elles est la disparition, lorsque cela ne prête pas à confusion, des accents circonflexes sur les "i" et les "u".



# TABLE DES MATIERES

<b>Résumé</b>	<b>xiii</b>
<b>Abstract</b>	<b>xiv</b>
<b>Résumé long</b>	<b>xv</b>
<b>Notations</b>	<b>xxii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I Étude bibliographique et Orientations des travaux de recherche</b>	<b>3</b>
<b>1. L'hydratation</b>	<b>5</b>
1.1 Réactions d'hydratation et pouzzolaniques	5
1.1.1 Les réactions d'hydratation du ciment	5
1.1.2 Les réactions pouzzolaniques	9
1.2 Quantification de l'hydratation	12
1.2.1 Variables permettant de suivre l'hydratation	12
1.2.2 Techniques de mesure	13
1.3 Cinétique d'hydratation	15
1.3.1 Cinétique en conditions isothermes	17
1.3.2 Thermoactivation de l'hydratation	21
1.3.3 Autres facteurs d'influence	28
1.4 Fin de l'hydratation	29
1.4.1 Arrêt des réactions	29
1.4.2 Valeurs finales des degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique	31
<b>2. Aspects thermiques de l'hydratation</b>	<b>33</b>
2.1 Exothermie des réactions	34
2.1.1 Les réactions d'hydratation du ciment	34
2.1.2 Les réactions pouzzolaniques	36
2.2 Capacité thermique du béton	37
2.2.1 Influence de l'avancement des réactions d'hydratation	38
2.2.2 Influence de la température	39
<b>3. Participation des pouzzolanes à la résistance en compression du béton</b>	<b>40</b>
3.1 Bétons sans addition	40
3.1.1 La relation de Féret	40
3.1.2 La loi de Bolomey	41
3.1.3 La formule d'Abrams	42
3.2 Prise en compte des pouzzolanes	42
3.2.1 Un mode d'action double	42
3.2.2 Quantification de la participation des pouzzolanes à la résistance	42
3.3 Analyse comparative des modèles existants	44
<b>4. Synthèse - Orientations des travaux de recherche</b>	<b>45</b>
4.1 Elévation de température des bétons en cours de prise	45
4.1.1 Paramètres du modèle	47

4.1.2 Validation	50
4.2 Participation des pouzzolanes à la résistance en compression des bétons	50
<b>Chapitre II Etude expérimentale - Dépouillement des résultats bruts</b>	<b>53</b>
<b>1. Mélanges testés et matériaux constitutifs</b>	<b>55</b>
1.1 Matériaux constitutifs	55
1.1.1 Granulats	56
1.1.2 Ciments	56
1.1.3 Additions minérales	56
1.1.4 Eau	57
1.1.5 Superplastifiant	57
1.1.6 Chaux, soude et potasse	58
1.2 Mélanges testés	58
1.2.1 Bétons et mortiers de granulats calcaires	58
1.2.2 Pâtes de chaux et de pouzzolane	61
1.2.3 Mortiers normaux et modifiés	62
<b>2. Techniques expérimentales utilisées</b>	<b>63</b>
2.1 Incertitudes sur les résultats d'essais	63
2.2 Caractérisation des matériaux constitutifs et de l'affaissement au cône d'Abrams des bétons	64
2.3 Calorimétries	65
2.3.1 Calorimétrie adiabatique ou semi-adiabatique de type « C.E.R.I.L.H. »	65
2.3.2 Calorimétrie isotherme sur béton	66
2.4 Analyse chimique	66
2.5 Analyses thermiques	67
2.6 Diffractométrie des rayons X	67
2.7 Résonance magnétique nucléaire	69
2.7.1 RMN du silicium $^{29}\text{Si}$	69
2.7.2 RMN de l'aluminium $^{27}\text{Al}$	70
2.8 Mesure de la résistance en compression d'un mortier	70
<b>3. Essais réalisés</b>	<b>70</b>
3.1 Caractéristiques « standard » des matériaux constitutifs	70
3.2 Chaleur massique d'hydratation du ciment	71
3.3 Chaleurs massiques de réaction des pouzzolanes	73
3.4 Degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique	74
3.4.1 Utilisation de résultats calorimétriques	75
3.4.2 Utilisation des résultats de DRX et d'analyses chimiques et thermiques	76
3.4.3 Utilisation des résultats de résonance magnétique nucléaire	85
3.5 Caractéristiques de cinétique	88
3.6 Élévation de température finale des bétons et mortiers en conditions adiabatiques	89
3.7 Coefficients d'activité des additions minérales	90
<b>Chapitre III Modélisation de l'exothermie des réactions d'hydratation et pouzzolaniques</b>	<b>93</b>
<b>1. Modélisation de l'élévation de température finale du béton en conditions adiabatiques</b>	<b>95</b>
1.1 Calcul de la capacité thermique du béton	95
1.1.1 Capacité thermique d'un mélange frais	95
1.1.2 Conséquence des réactions d'hydratation et pouzzolaniques	96
1.1.3 Influence de la température	101
1.1.4 Application à l'exploitation des essais de calorimétrie adiabatique	101
1.2 Calcul de la chaleur massique d'hydratation du ciment	103
1.2.1 Calcul à partir des proportions massiques des phases	103
1.2.2 Calcul à partir de résultats de calorimétrie et de mesure du degré d'hydratation du ciment	105
1.2.3 Comparaison des méthodes	107

1.3 Calcul de la chaleurs massique de réaction d'une pouzzolane avec de la chaux	108
1.4 Calcul du degré d'hydratation final du ciment et du degré d'activité pouzzolanique final d'une fumée de silice ou d'une cendre volante	109
1.4.1 Degré d'hydratation final du ciment en l'absence d'addition minérale	109
1.4.2 Degré d'activité pouzzolanique dans les liants mixtes (ciment + pouzzolane)	113
1.4.3 Degré d'hydratation du ciment dans les liants mixtes (ciment + pouzzolane)	116
1.5 Etude du modèle	122
1.5.1 Synthèse des différentes sous-parties	122
1.5.2 Domaine de validité	124
1.5.3 Précision	124
<b>2. Reconstruction de la cinétique d'hydratation d'un béton à partir de celles des réactions d'hydratation et pouzzolaniques</b>	<b>128</b>
2.1 Caractérisation de la cinétique des réactions d'hydratation des ciments $c_a$ et $c_b$	128
2.1.1 Énergie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment $c_a$	129
2.1.2 Fonction $\tilde{A}(\xi)$ des formules à base de ciment $c_a$	132
2.1.3 Etude partielle de la cinétique des réactions d'hydratation du ciment $c_b$	144
2.2 Caractérisation des cinétiques des réactions pouzzolaniques	147
2.2.1 Énergies d'activation apparentes des réactions « fumée de silice + chaux » et « cendre volante + chaux »	147
2.2.2 Fonctions $\tilde{A}(\xi)$ des réactions pouzzolaniques	150
2.3 Modélisation de la cinétique d'hydratation des bétons	154
2.3.1 Rappel du modèle	154
2.3.2 Comparaison modèle/expérience	160
<b>3. Extension des modèles au cas de bétons contenant une fumée de silice et une cendre volante</b>	<b>164</b>
<b>4. Conclusions</b>	<b>165</b>
<b>Chapitre IV Modélisation de la participation des pouzzolanes à la résistance en compression des bétons</b>	<b>169</b>
<b>1. Le modèle</b>	<b>171</b>
1.1 Présentation	171
1.2 Rappel des améliorations visées	173
<b>2. Nouveau calibrage du modèle</b>	<b>173</b>
2.1 Sélection des données expérimentales	173
2.2 Calibrage	175
<b>3. Résultats et discussion</b>	<b>178</b>
3.1 Précision du modèle	178
3.2 Analyse des coefficients d'activité	179
3.3 Comparaison des participations des pouzzolanes à la résistance en compression et à l'exothermie des bétons	181
<b>4. Conclusions</b>	<b>183</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>185</b>
<b>1. Résultats de l'étude</b>	<b>187</b>
1.1 Remarques relatives à la métrologie	187
1.2 Informations sur la physico-chimie de l'hydratation des bétons	188
1.3 Apports à l'ingénierie du matériau béton et des structures	189
<b>2. Perspectives</b>	<b>189</b>



<b>Références bibliographiques</b>	<b>191</b>
<b>Annexes</b>	<b>203</b>
Annexe A - Caractéristiques physico-chimiques des matériaux constitutifs des mélanges testés	205
Annexe B - Calcul des teneurs en phases du ciment par les méthodes de Bogue et Taylor	213
Annexe C - Compositions des mélanges testés	217
Annexe D - Mesure de l'élévation de température et du dégagement de chaleur dans un béton placé en conditions adiabatiques	219
Annexe E - Méthode de détermination de la chaleur massique de réaction d'une pouzzolane avec de la chaux en milieu aqueux alcalin	233
Annexe F - Température, capacité thermique et chaleur des bétons et pâtes - Extrapolation	241
Annexe G - Résultats obtenus par diffractométrie des rayons X	255
Annexe H - Résultats obtenus par analyses chimiques et thermiques	269
Annexe J - Résultats obtenus par résonance magnétique nucléaire du silicium $^{29}\text{Si}$ et de l'aluminium $^{27}\text{Al}$	271
Annexe K - Incertitudes liées à l'échantillonnage	281
Annexe L - Détermination de la loi de variation de l'énergie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment ca avec la température	283
Annexe M - Comparaison des courbes expérimentales et modélisées d'élévation de température des bétons en conditions adiabatiques	287
Annexe N - Données relatives aux mortiers et bétons utilisés pour le calibrage du modèle de résistance en compression	291

## RESUME

La maîtrise des risques de fissuration d'origine thermique dans les structures en béton passe par la connaissance de l'exothermie qui accompagne l'hydratation des liants, en particulier dans le cas de liants mixtes contenant du ciment et des pouzzolanes (fumée de silice ou cendre volante silico-alumineuse). Les travaux présentés ici ont consisté à modéliser cette exothermie en fonction de la composition du béton, après une étude bibliographique sur le sujet et la réalisation d'une campagne expérimentale, comportant entre autres de nombreux essais calorimétriques, complétant les résultats trouvés dans la littérature.

Dans un premier temps, on a cherché à prévoir l'amplitude finale de l'exothermie. Pour cela, on a été amené à estimer, en fonction de la composition du béton et de la nature des liants, les quantités finales de liants susceptibles de réagir dans l'hydratation, puis l'exothermie accompagnant l'hydratation de chacun des liants ; on a également proposé un mode de calcul de la capacité thermique du béton en fonction de sa température et de l'avancement de l'hydratation. Le modèle proposé à l'issue de cette étape donne l'élévation finale de température du béton avec une erreur moyenne inférieure à 2 °C sur la soixantaine de bétons testés.

On s'est ensuite attaché à l'étude de la cinétique de production de chaleur dans le béton. Celle-ci se déduit relativement bien de la cinétique d'hydratation du ciment, caractérisée par un essai standard sur ciment, et de celle de la réaction pouzzolanique qui est apparue à peu près constante pour un type de pouzzolane donné (fumée de silice ou cendre volante silico-alumineuse).

Par ailleurs, l'étude de la participation des pouzzolanes à la résistance en compression du béton a conduit à proposer une amélioration d'un modèle existant qu'on a ensuite validé sur un large ensemble de résultats expérimentaux extraits de la littérature. Cette dernière étape a permis de comparer les modes de participation des pouzzolanes à la production de chaleur d'une part, et à la résistance du béton d'autre part.

Mots clés : béton, modélisation, élévation de température, résistance en compression, composition, ciment, pouzzolane, fumée de silice, cendre volante silico-alumineuse, degré d'hydratation, activité pouzzolanique, exothermie, chaleur, capacité thermique, cinétique.

## ABSTRACT

In a structural analysis, the temperature rise of concrete during hydration is an important parameter of the cracking control process. The heat produced by cement hydration or pozzolanic reactions (when a pozzolan-Portland cement binder is used) must thus be known. The aim of this study was to predict the heat generation on the basis of concrete mix-design. After a bibliographical review, an experimental program was conducted including many calorimetric tests.

To be able to predict the final amount of produced heat, the final degree of hydration of the Portland cement and the final pozzolanic activity of the mineral admixture were estimated. The cement heat of hydration was calculated on the basis of phases proportions. The heat of reaction of different pozzolans was measured by a specific test. A formula to calculate the thermal specific heat of concrete when temperature or degree of hydration vary is given. On the presented set of data (approximately 60 concrete formulas), the accuracy of the model is better than 2 °C.

The next step was the study of heat generation kinetics. It seems that it can be deduced from the cement hydration kinetics, characterises by a standard test, and the pozzolanic reaction kinetics which was shown to be approximately constant for a given pozzolan family.

In other respects, the study of the way pozzolans contribute to concrete compressive strength led to propose a enrichment of an existing model which was then validated on a large amount of experimental data given by different bibliographical sources. This last step made it possible to compare the contributions of pozzolans to heat generation and to strength.

Keywords: concrete, modelization, temperature rise, compressive strength, mix design, cement, pozzolane, silica fume, class F fly ash, degree of hydration, pozzolanic activity, exothermy, heat, specific heat capacity, kinetics.

## RESUME LONG

L'exothermie des réactions d'hydratation engendre dans les structures de béton un retrait dit « thermique » qui, s'il est gêné, peut conduire à l'apparition de fissures. Pour les ouvrages massifs, l'élévation finale de température du béton en conditions adiabatiques est un bon indicateur du risque de fissuration. Pour les autres, les outils de simulations permettent, en utilisant la courbe de dégagement de chaleur du béton, de prévoir cette fissuration, et donc de réagir pour la limiter, voire pour l'éviter. Les présents travaux ont consisté à modéliser la courbe de dégagement de chaleur du béton en fonction de sa formulation. On s'est intéressé plus particulièrement aux bétons contenant des pouzzolanes (fumée de silice ou cendre volante). En outre, on a essayé de comparer les modes de participation de ces dernières à l'exothermie et à la résistance du béton.

### CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET ORIENTATIONS DES TRAVAUX DE RECHERCHE

L'analyse de la bibliographie a permis de faire le point sur les aspects connus de l'exothermie de l'hydratation et sur ceux restant à éclaircir. On a alors pu orienter les travaux de cette étude.

#### **1. L'hydratation**

L'hydratation du béton couvre l'hydratation du ciment à proprement parler et les réactions pouzzolaniques entre l'éventuelle pouzzolane et la chaux produite par l'hydratation des silicates du ciment. Une fois ces réactions identifiées, on a pu estimer la consommation d'eau et la production (ou consommation) de chaux dans chacune d'entre elles. Cette quantification sera utilisée dans l'étape de modélisation.

On s'est ensuite intéressé au suivi de l'hydratation, ce qui a conduit à rappeler les définitions des degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique, puis à passer en revue les différentes techniques de mesure utilisées pour suivre l'hydratation. Les plus citées sont : la microscopie optique ou électronique, la diffractométrie des rayons X, la résonance magnétique nucléaire, en particulier celle du silicium  $^{29}\text{Si}$ , l'analyse thermique, la calorimétrie (isotherme, semi-adiabatique, adiabatique ou chaleur de dissolution), la mesure du retrait endogène ou de la résistance.

Le suivi de l'hydratation dans le temps rend possible la caractérisation de la cinétique de l'hydratation. La loi d'Arrhénius traduit bien l'influence de la température sur la vitesse des réactions d'hydratation ou pouzzolaniques. Elle fait intervenir un paramètre caractérisant cette influence : l'énergie d'activation apparente des réactions.

Pour finir, on a tenté de cerner les différentes raisons pouvant conduire à l'arrêt de l'hydratation. Sauf traitement particulier, l'épuisement des réactifs semble en être la cause principale. Connaissant la stœchiométrie des réactions, on doit alors pouvoir estimer la valeur finale des degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique. La littérature propose quelques modèles qui se fondent soit sur l'approche précédente, soit sur une approche plus phénoménologique.

#### **2. Aspects thermiques de l'hydratation**

Les aspects thermiques de l'hydratation évoqués dans cette partie sont, d'une part, l'exothermie des différentes réactions chimiques constituant l'hydratation et, d'autre part, la

capacité thermique du béton qui relie la quantité de chaleur accumulée dans ce dernier et son élévation de température.

La chaleur massique d'hydratation du ciment est estimée sur la base des teneurs du ciment en différentes phases majeures (calculées par les méthodes de Bogue ou de Taylor à partir des teneurs du ciment en oxydes) et des chaleurs massiques d'hydratation de ces phases (qui ont été déterminées par des mesures calorimétriques sur pâte de phase pure ou par analyse des chaleurs massiques de différents ciments). On arrive ainsi à des valeurs de chaleur massique d'hydratation du ciment de 400 à 500 J/g. En ce qui concerne l'exothermie de la réaction pouzzolanique de la fumée de silice, un résultat calorimétrique et des considérations thermodynamiques conduisent à un ordre de grandeur de 800 - 900 J/(g de silice ayant réagi). Dans le cas de la cendre volante, en considérant une teneur moyenne en silice réactive, un auteur obtient une chaleur massique de réaction d'environ 400 J/(g de cendre ayant réagi).

La capacité thermique du béton décroît avec l'avancement de l'hydratation et croît avec la température du béton. Plusieurs modèles prenant en compte le premier de ces phénomènes sont proposées dans la littérature. Une source donne l'évolution avec la température des capacités thermiques massiques de l'ensemble des constituants du béton.

### **3. Participation des pouzzolanes à la résistance en compression du béton**

Dans cette partie, on a passé en revue les différents modèles de résistance en compression du béton. Ces derniers sont généralement des héritiers des modèles d'Abrams, de Bolomey ou de Féret. On s'est particulièrement intéressés à la façon dont la participation à la résistance d'une éventuelle pouzzolane est prise en compte. Ce passage se conclut par une analyse comparative des modèles présentés.

### **4. Synthèse - Orientations des travaux de recherche**

La récapitulation des différents éléments du modèle d'élévation de température du béton a permis d'établir la liste des aspects connus et de ceux pour lesquels un complément d'étude était nécessaire. Les orientations du travail à mener en ont découlé.

Quant à la modélisation de la résistance en compression, on a choisi de poursuivre en cherchant à améliorer le modèle de Féret enrichi par de Larrard.

Il a également été prévu de comparer, à l'issue des travaux de modélisation, les modes de participation des pouzzolanes à l'exothermie et à la résistance du béton.

## **CHAPITRE II ETUDE EXPERIMENTALE - DEPOUILLEMENT DES RESULTATS BRUTS**

Dans ce deuxième chapitre, on décrit les expériences menées (matériaux, types de mélange et techniques utilisés) ainsi que le mode de dépouillement des résultats bruts.

### **1. Mélanges testés et matériaux constitutifs**

Le plan expérimental comporte une soixantaine de formules de béton ou de mortier, avec ou sans pouzzolane. Une quarantaine de formules permet d'étudier l'association d'un ciment ( $c_a$ ) avec une fumée de silice ( $fs_a$ ), une cendre classique ( $cv_b$ ) ou une cendre fine ( $cv_a$ ) ainsi que les témoins correspondant, pour des rapports eau/ciment et pouzzolane/ciment variables ( $e/c$  0,3-0,65 ;  $fs/c$  0-0,3 ;  $cv/c$  0-0,5). Dans le dernier tiers des formules, on a changé soit de ciment, soit de pouzzolane. Au total, un ensemble de granulats (un sable et deux gravillons), deux ciments, quatre fumées de silice, cinq cendres volantes silico-alumineuses et une fine calcaire ont été utilisés.

Pour l'étude des réactions pouzzolaniques, on a travaillé sur des pâtes de pouzzolane et de chaux en milieu aqueux alcalin.

Enfin, les coefficients d'activité mécanique des pouzzolanes ont été mesurés sur des mortiers normaux (CEN) ou modifiés.

## **2. Techniques expérimentales utilisées**

Outres les techniques classiques de caractérisation des constituants, cette étude a comporté des essais de calorimétrie adiabatique ou isotherme sur béton, d'analyse chimique, d'analyse thermique, de diffractométrie des rayons X, de résonance magnétique nucléaire du silicium <sup>29</sup>Si et de l'aluminium <sup>27</sup>Al, ainsi que de mesure de résistance en compression sur mortier.

## **3. Essais réalisés**

L'ensemble des essais réalisés a permis de déterminer les chaleurs massiques d'hydratation ou de réaction des ciments et des pouzzolanes utilisés, les caractéristiques de cinétique de l'hydratation des ciments ou des réactions pouzzolaniques des fumées de silice et des cendres volantes, les valeurs d'élévation de température finale des bétons testés en calorimétrie adiabatique, et enfin les coefficients d'activité mécanique des additions minérales (pouzzolanes et fine calcaire).

Pour chacune de ces valeurs, on a, le plus systématiquement possible, calculé l'incertitude qui lui est attachée.

## **CHAPITRE III MODELISATION DE L'EXOTHERMIE DES REACTIONS D'HYDRATATION ET POUZZOLANQUES**

Ce chapitre a pour objectif la construction d'un modèle d'élévation de température du béton en fonction de sa formulation. Deux étapes se sont succédées : modélisation de l'élévation de température finale et modélisation de la cinétique d'élévation de température. La troisième partie de ce chapitre s'intéresse brièvement au cas de bétons contenant à la fois une fumée de silice et une cendre volante.

### **1. Modélisation de l'élévation de température finale du béton en conditions adiabatiques**

Dans un premier temps, on s'est attaché à calculer la capacité thermique du béton en cours d'hydratation. L'analyse des données de Babushkin et al. [1985] a conduit à proposer un modèle donnant la valeur de la capacité thermique du béton en fonction des degrés d'avancement des réactions (d'hydratation et pouzzolaniques) et de la température du béton. Dans le cas d'un béton placé en conditions adiabatiques, on a ainsi pu constater que l'augmentation de capacité thermique liée à l'élévation de température compensait pratiquement la diminution découlant de l'avancement de l'hydratation. Ce constat est important puisqu'on peut alors considérer que la capacité thermique du béton est à tout instant égale à celle du béton frais.

La comparaison des méthodes de détermination de la chaleur massique d'hydratation du ciment (sur la base de résultats calorimétriques couplés à une mesure du degré d'hydratation du ciment ou à partir des teneurs du ciment en phases majeures) a ensuite conduit à constater une similitude des deux valeurs obtenues pour le ciment  $c_a$ .

Les chaleurs massiques de réaction des pouzzolanes ont été déterminées pour l'ensemble des fumées de silice et des cendres en couplant la mesure du dégagement de chaleur d'une pâte de pouzzolane et de chaux à la mesure du degré d'activité pouzzolanique en fin d'essai

calorimétrique. Les résultats obtenus sont surprenants à double titre. D'une part, ces valeurs se sont révélées approximativement constantes pour un type de pouzzolane donné : 560 J/g pour les cendres et 860 J/g pour les fumées de silice ; d'autre part, l'ordre de grandeur des valeurs précédentes est supérieur à celui de la chaleur massique d'hydratation du ciment, tant pour les fumées de silice que pour les cendres.

Pour la modélisation des degrés finaux d'hydratation et d'activité pouzzolanique, on a utilisé les résultats expérimentaux de la présente étude ainsi que d'autres, extraits de la littérature. Le calcul de la valeur finale du degré d'hydratation du ciment prend en compte l'effet réducteur d'une éventuelle pouzzolane. La valeur finale du degré d'activité pouzzolanique dépend de la quantité de chaux produite par l'hydratation des silicates du ciment. Ces modèles comportent en tout quatre constantes dont les valeurs ont été déterminées au cours des différentes étapes de calibrage.

Une fois construites les différentes composantes du modèle global, on a pu confronter les prévisions de ce dernier aux valeurs finales d'élévation de température de la soixantaine de béton testés en calorimétrie adiabatique. Le résultat est encourageant : la moyenne des écarts en valeur absolue est, sur cet ensemble de données, inférieure à 2 °C ; en valeur relative, l'écart moyen est de 3 %.

## **2. Construction de la cinétique d'hydratation d'un béton à partir de celles des réactions d'hydratation et pouzzolaniques**

Sur la base d'une hypothèse simple de superposition, on s'est d'abord attaché à caractériser les cinétiques propres des réactions d'hydratation et des réactions pouzzolaniques. Pour cela, on a déterminé, pour chacun des types de réaction, les deux paramètres clés de la loi d'Arrhénius : la fonction caractéristique de cinétique en conditions isotherme  $\tilde{A}(\xi)$  et l'énergie d'activation apparente  $E$  :

$$\frac{d\xi}{dt} = \tilde{A}(\xi) \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (1)$$

où  $\xi$  est le degré d'avancement des réactions,  
 $R$  la constante des gaz parfaits (8,31 J/mol/K),  
 $T$  la température absolue du béton (K).

Pour les réactions d'hydratation du ciment, on a déterminé  $E$  en exploitant les résultats d'essais de calorimétrie isotherme ou adiabatique sur béton. En travaillant sur les courbes normalisées de dégagement de chaleur, on a obtenu la valeur de  $E$  en fonction de  $\xi$ . L'énergie d'activation apparente ne variant que marginalement avec le degré d'avancement, on a considéré dans la suite une valeur moyenne sur toute la durée de l'hydratation. On a alors pu calculer la fonction  $\tilde{A}(\xi)$ . Dans cette étape, on a mis en évidence un effet retard du superplastifiant pratiquement linéaire en fonction du dosage de ce dernier, ainsi qu'un phénomène remarquable : la superposition quasi parfaite de l'ensemble des courbes normalisées  $\tilde{A}(\xi)/\tilde{A}_{\max}$ , la valeur  $\tilde{A}_{\max}$  étant elle fonction du rapport e/c, de la teneur en fines du squelette et de l'écartement des grains de ce dernier. Autre résultat appréciable, la courbe normalisée  $\tilde{A}(\xi)/\tilde{A}_{\max}$  calculée sur la base des résultats calorimétriques de l'essai à la bouteille de Langavant sur mortier CEN se confond pratiquement avec celles des bétons confectionnés avec les granulats de l'étude. Si ce résultat, constaté pour les deux ciments de l'étude, se confirme, on pourrait donc prévoir la cinétique d'hydratation d'un ciment dans un béton à partir des résultats de l'essai à la bouteille de Langavant effectué quasi systématiquement par les fabricants de ciment.

En ce qui concerne les réactions pouzzolaniques, les énergies d'activation apparentes n'ont été déterminées que pour la fumée de silice  $fs_a$  et la cendre  $cv_a$ , en exploitant deux suivis calorimétriques (un en conditions isothermes, l'autre en conditions adiabatiques) effectués sur pâte de pouzzolane et de chaux. Les valeurs obtenues sont largement (deux fois) plus élevées que celle d'un ciment : 95 kJ/mol pour la fumée de silice et 100 kJ/mol pour la cendre. On a ensuite considéré que ces valeurs étaient représentatives de l'ensemble des pouzzolanes d'un type donné. On a pu alors calculer les fonctions  $\tilde{A}(\xi)$  correspondant à chacune des pouzzolanes utilisées. Pour une des fumées de silice, plusieurs pâtes d'alcalinités différentes ont été testées. Pour un type de pouzzolane donné, l'ensemble des courbes obtenues se situent à l'intérieur d'un fuseau d'amplitude modérée. On a donc choisi par la suite de considérer une fonction  $\tilde{A}(\xi)$  unique pour un type de pouzzolane donné. Ce choix est justifié par le fait que les pouzzolanes sont généralement utilisées en faible proportion du ciment dans le béton, l'erreur ainsi commise étant finalement « diluée ».

Une fois déterminées les cinétiques propres des réactions d'hydratation du ciment et des réactions pouzzolaniques, on a appliqué le modèle de superposition aux différentes formules de béton testées en calorimétrie adiabatique. Dans ce modèle, on s'assure à tout moment que la quantité de chaux consommée par la réaction pouzzolanique n'excède pas celle produite par l'hydratation des silicates du ciment. On n'a pas cherché, par contre, à modéliser l'effet retard du superplastifiant, ce dernier n'introduisant finalement qu'un décalage dans le temps de l'exothermie. Pour apprécier les performances du modèle, on en a comparé les prévisions avec les courbes expérimentales d'élévation de température en conditions adiabatiques, les courbes dérivées correspondantes ainsi que des valeurs d'élévation maximales de température en conditions semi adiabatiques (simulations de l'essai QAB du LCPC). Si les résultats se sont avérés satisfaisants pour les bétons sans addition, ils l'ont moins été pour les bétons contenant une pouzzolane ou la fine calcaire. On a donc apporté une modification au modèle en introduisant un facteur d'accélération de l'hydratation du ciment en présence d'addition, ce facteur dépendant de façon linéaire de la quantité de fumée de silice, de cendre volante ou de fine calcaire.

### **3. Extension des modèles au cas de bétons contenant une fumée de silice et une cendre volante**

Dans cette partie, on a proposé une extension des modèles précédents, en s'intéressant au cas de bétons contenant à la fois une fumée de silice et une cendre volante. Pour cela, on a fait l'hypothèse d'une consommation de la chaux par la fumée de silice préférentiellement à la cendre volante.

### **4. Conclusion**

L'analyse des aspects chimiques et thermiques des réactions constituant l'hydratation de bétons pouvant contenir une pouzzolane a conduit à la construction de différents modèles : élévation finale de température en conditions adiabatiques (capacité thermique, valeurs finales des degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique, chaleurs massiques d'hydratation ou de réaction) et cinétique de l'exothermie. Les formes de ces derniers sont en cohérence avec la physico-chimie de l'hydratation. Le nombre de paramètres de ces modèles est limité, et leur calibrage a été mené sur un jeu de bétons couvrant une grande partie des bétons usuels.

En outre, dans cette partie de l'étude, on s'est essayé à la comparaison de quelques méthodes de suivi de l'hydratation, et on a tenté d'en évaluer les précisions respectives.



## **CHAPITRE IV MODELISATION DE LA PARTICIPATION DES POUZZOLANES A LA RESISTANCE EN COMPRESSION DES BETONS**

### **1. Le modèle**

Après une présentation de la forme mathématique du modèle retenu (formule de Féret enrichie par de Larrard), on a présenté la liste des améliorations visées qui concernent la prise en compte de la participation des pouzzolanes à la résistance au travers d'un coefficient  $\phi$  dépendant du rapport pouzzolane/ciment et du coefficient d'activité  $k(t)$  de la pouzzolane à l'échéance considérée. Ces améliorations sont : vérification de la forme et de l'expression de  $\phi$  et nouveau calibrage du modèle sur un large ensemble de données expérimentales.

### **2. Nouveau calibrage du modèle**

Dans une première étape, on a sélectionné dans la littérature les données expérimentales sur lesquelles le modèle allait être validé. Dans sept sources différentes, 552 valeurs de résistances en compression, mesurées sur 142 formules de béton (51 bétons incorporant une fumée de silice, 57 une cendre volante, 5 mixtes, 29 témoins correspondants) à des échéances allant de 1 à 365 jours, ont ainsi été réunies.

Le modèle a ensuite été validé et calibré sur ce jeu de résultats.

### **3. Résultats et discussion**

La précision obtenue à l'issue du nouveau calibrage est meilleure que 3 MPa sur l'ensemble des données précédentes. En ce qui concerne les coefficients d'activité des pouzzolanes, ceux des fumées de silice sont systématiquement supérieurs à ceux des cendres. A 28 jours, le rapport est, en moyenne, de 7 à 1.

La comparaison des modes de participation à l'exothermie et à la résistance en compression montre que les fumées de silice sont plus active sur le plan mécanique que sur le plan thermique. On observe un classement contraire dans le cas des cendres.

### **4. Conclusion**

Le modèle retenu confirme son intérêt sur un large jeu de données. L'analyse d'un grand nombre de béton a permis de déterminer des ordres de grandeurs moyens pour les coefficients d'activité des pouzzolanes. Dans sa forme actuelle, le modèle montre des limites pour les bétons dépassant les 100 MPa.

## **CONCLUSION GENERALE**

### **1. Résultats de l'étude**

Des présents travaux, on a pu tirer un certain nombre de conclusions relatives aux informations obtenues sur la physico-chimie de l'hydratation des bétons et aux apports à l'ingénierie du matériau béton et des structures. On formule également quelques remarques relatives à la métrologie.

Sur ce dernier point, l'étude a été l'occasion de comparer différentes techniques de suivi de l'hydratation qui n'ont pas toujours donné des résultats comparables.

Quant aux informations sur la physico-chimie de l'hydratation, elles sont relativement nombreuses : valeurs des chaleurs massiques de réaction des pouzzolanes (largement supérieures à la chaleur d'hydratation moyenne du ciment) ; variations des degrés finaux

d'hydratation et d'activité pouzzolanique avec  $e/c$  et  $z/c$  ; pour la cinétique, constance de  $\tilde{A}(\xi)/\tilde{A}_{\max}$  pour les ciments étudiés ; ordre de grandeur de l'énergie d'activation des réactions pouzzolaniques double de celui de l'énergie d'activation des réactions d'hydratation.

Enfin, les apports à l'ingénierie du matériau béton et des structures concernent la meilleure prévision de l'exothermie de l'hydratation, qu'on peut directement relier au risque de fissuration. Et mieux prévoir, c'est mieux maîtriser.

## **2. Perspectives**

On évoque ici quelques points qui mériteraient d'être approfondis dans le cadre d'études à venir (influence de l'histoire thermique suivie par le béton ou de la finesse du ciment sur le degré d'hydratation final de ce dernier), ainsi que la nécessaire implémentation des modèles proposés dans des logiciels de simulation, pour l'optimisation des formules de bétons ou pour la prévision des risques de fissuration dans les structures au jeune âge.

## NOTATIONS

Lettres latines .....	xxii
Lettres grecques / Constante / Indices / Exposants .....	xxiii
Symboles / Notations dites « des fabricants de ciment » .....	xxiv
Compositions moyennes / Formules (bétons et mortiers / pâtes de pouzzolane et de chaux) .....	xxv

### Lettres latines

a	quantité d'addition minérale.....	[g] [kg] [kg/m <sup>3</sup> ]
$\tilde{A}$	fonction donnant l'influence du degré d'avancement de l'hydratation sur la vitesse d'hydratation.....	[1/s] [1/h]
b(t)	fonction caractéristique de la cinétique d'hydratation du ciment dans le modèle de résistance en compression .....	[-]
B	grandeur évaluant conjointement l'avancement des réactions d'hydratation et pouzzolaniques .....	[g/g]
c	quantité de ciment .....	[g] [kg] [kg/m <sup>3</sup> ]
$c_{eq}$	quantité équivalente de ciment dans le modèle de résistance en compression.....	"
$C^{th}$	capacité thermique du béton.....	[J/K]
$c^{th}$	capacité thermique massique du béton .....	[J/K/g]
$c_i^{th}$	capacité thermique massique du corps i .....	"
$\Delta c_i^{th}$	réduction massique de capacité thermique due à la réaction d'hydratation ou pouzzolanique de la phase i .....	[J/K/(g ayant réagi)]
D	diamètre maximum des granulats.....	[mm]
d	diamètre minimum des granulats.....	"
e	quantité d'eau .....	[g] [kg] [kg/m <sup>3</sup> ] [l/m <sup>3</sup> ]
E	énergie d'activation apparente .....	[J/mol] [kJ/mol]
$E_{MP}$	épaisseur maximale de pâte .....	[mm]
$f_{c_k}$	résistance en compression du béton à l'échéance de k jours .....	[MPa]
g	quantité de granulats.....	[g] [kg] [kg/m <sup>3</sup> ]
$g$	proportion volumique des granulats dans le béton.....	[-]
$g^*$	compacité maximale des granulats .....	[-]
$H^0$	enthalpie libre molaire de formation .....	[J/mol]
$K_g$	paramètre dépendant des granulats dans le modèle de résistance en compression .....	[-]
$k_i(t)$	coefficient d'activité de l'addition minérale i à l'échéance t dans le modèle de résistance en compression .....	[-]
$p_i$	proportion massique de l'espèce i dans le béton ou dans l'échantillon .....	[-]
Q(t)	chaleur d'hydratation à l'échéance t.....	[J]
$q_i$	chaleur massique d'hydratation du ciment ou de réaction d'une pouzzolane .....	[J/g]
$R_{ck}$	résistance du ciment à l'échéance de k jours .....	[MPa]
$r_i$	réactivité de l'addition minérale i dans le modèle de résistance en compression.....	[-]

s	quantité de silice .....	[g] [kg] [kg/m <sup>3</sup> ]
t	temps.....	[s] [h]
T	température absolue.....	[K]
v	volume d'air .....	[l] [l/m <sup>3</sup> ]
x	quantité de chaux éteinte .....	[g] [kg] [kg/m <sup>3</sup> ]
x <sub>z</sub>	quantité de chaux consommée par gramme de pouzzolane ayant réagi .....	[g/g]
x <sub>cv</sub>	idem dans le cas particulier d'une cendre volante ayant réagi .....	"
x <sub>fs</sub>	idem dans le cas particulier d'une fumée de silice .....	"
z	quantité de pouzzolane .....	[g] [kg] [kg/m <sup>3</sup> ]
z <sub>cv</sub>	quantité de cendre volante .....	"
z <sub>fs</sub>	quantité de fumée de silice .....	"

### **Lettres grecques**

$\alpha_i(t)$	degré d'hydratation ou d'activité pouzzolanique de l'espèce i (ciment ou phase du ciment, pouzzolane ou phase de la pouzzolane) à l'échéance t.....	[g/g]
$\beta_a$	coefficient d'accélération de l'hydratation du ciment en présence de l'addition a .....	[-]
$\delta[x]$	incertitude [sur la grandeur x] .....	[unité de x]
$\Delta x$	variation de x .....	[unité de x]
$\varphi_i^j$	proportion massique de l'élément i dans le corps j (en l'absence d'exposant, le corps considéré est donné par le contexte).....	[g/g]
$\varphi_0$	constante du modèle de résistance en compression.....	[-]
$\rho_i$	masse volumique du corps i .....	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\theta$	température centigrade .....	[°C]
$\xi$	degré d'avancement d'une réaction .....	[-]

### **Constante**

R	constante des gaz parfaits .....	8,31 J/mol/K
---	----------------------------------	--------------

### **Indices / Exposants**

A	relatif à l'alumine
b	relatif au béton
c	relatif au ciment ou aux réaction d'hydratation du ciment
cv	relatif à la cendre volante ou aux réactions pouzzolaniques de la cendre volante
cvA	relatif à la fraction alumineuse de la cendre volante
cvS	relatif à la fraction siliceuse de la cendre volante
e	relatif à l'eau
fc	relatif à la fine calcaire
fs	relatif à la fumée de silice ou aux réactions pouzzolaniques de la fumée de silice
g	relatif aux granulats
h	relatif à la partie hydratée
...-h	"
nr	relatif à la partie n'ayant pas réagi
...-nr	"
r	relatif à la partie ayant réagi
...-r	"
S	relatif à la silice

v	relatif à la partie vitreuse d'une pouzzolane
z	relatif à la pouzzolane ou aux réactions pouzzolaniques de la pouzzolane

### **Symboles**

$\infty$	temps infini.....[s] [h]
$x^*$	fraction réactive de x (x = ciment, pouzzolane, silice ou alumine de la pouzzolane)

### **Notations dites « des fabricants de ciment »**

#### ***Oxydes***

C	pour	CaO
S	"	SiO <sub>2</sub>
A	"	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
F	"	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H	"	H <sub>2</sub> O
$\bar{S}$	"	SO <sub>3</sub>
$\bar{C}$	"	CO <sub>2</sub>
K	"	K <sub>2</sub> O
N	"	Na <sub>2</sub> O
S*	"	Silice réactive (notation propre à ce mémoire)
A*	"	Alumine réactive (")

#### ***Constituants du ciment***

C <sub>3</sub> S	pour	silicate tricalcique
C <sub>2</sub> S	"	silicate bicalcique
C <sub>3</sub> A	"	aluminat tricalcique
C <sub>4</sub> AF	"	alumino-ferrite tétracalcique
C $\bar{S}$ H <sub>2</sub>	"	gypse

#### ***Hydrates***

CH	pour	portlandite ou chaux éteinte
C-S-H	"	silicate de calcium hydraté ( <i>Calcium Silicate Hydrates</i> en anglais) <sup>2</sup>
C-A-H	"	aluminat de calcium hydraté <sup>3</sup>
C <sub>4</sub> (A,F)XH <sub>y</sub>	"	la famille des AFm ( <i>Alumino-Ferite monoX calcium hydrates</i> en anglais)
C <sub>4</sub> (A,F)X <sub>3</sub> H <sub>y</sub>	"	la famille des AFt ( <i>Alumino-Ferite triX calcium hydrates</i> en anglais)
C <sub>4</sub> A $\bar{S}$ H <sub>12</sub>	"	monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm ; X = $\bar{S}$ )
C <sub>4</sub> (A,F) $\bar{S}$ H <sub>12</sub>	"	monosulfoferroaluminate de calcium hydraté (AFm)
C <sub>6</sub> A $\bar{S}$ H <sub>31</sub>	"	trisulfoaluminate de calcium hydraté, ettringite ou sel de Candlot (AFt)
C <sub>6</sub> (A,F) $\bar{S}$ H <sub>31</sub>	"	trisulfoferroaluminate de calcium hydraté (AFt)

---

<sup>2</sup>On a préféré la notation "C-S-H" à celle "CSH" pour ne pas risquer de confondre la famille d'hydrates avec l'hydrate de stœchiométrie C<sub>1</sub>S<sub>1</sub>H<sub>1</sub>.

<sup>3</sup>Idem.

**Compositions moyennes*****ciment***

$C_3S$	65 %
$C_2S$	20 %
$C_3A$	7 %
$C_4AF$	4 %
$CS H_2$	4 %

***fumée de silice***

verre	100 %
dont	
$SiO_2$	90 %

***cendre volante***

verre	75 %
dont	
$SiO_2$	55 %
$Al_2O_3$	25 %

**Formules (bétons et mortiers)**

$$ccEE[aaAA][m][nm]$$

où	cc	est	l'indicateur du ciment utilisé ( $cc = c_a, c_b$ ),
	EE		un nombre à deux chiffres égal à 100 fois le rapport e/c,
	aa		l'indicateur de l'éventuelle addition minérale ( $aa = fs_a, fs_b, \dots, cv_a, \dots, fc$ ),
	AA		un nombre à deux chiffres égal à 100 fois le rapport a/c,
	m		indique que le mélange formulé est un mortier,
	nm		indique que le mélange formulé est un béton dont la formule n'a pas été corrigée ( <u>non</u> <u>modifiée</u> ) lors de l'essai en calorimétrie.

Exemples :  $c_a35m$ ,  $c_b45$ ,  $c_a65fs_a10$ ,  $c_a35cv_e20$ ,  $c_b45fc20$

**Formules (pâtes de pouzzolane et de chaux)**

$$X ZZ$$

où	zz	est	l'indicateur de la pouzzolane ( $zz = fs_a, fs_b, \dots, cv_a, \dots$ )
----	----	-----	---

Exemples :  $xfsc$ ,  $xcv_d$



## INTRODUCTION

Les réactions d'hydratation du ciment, qui conduisent à l'augmentation dans le temps de la résistance du béton, dégagent de la chaleur : l'hydratation du ciment est un phénomène fortement exothermique. Dans des structures minces – dont la plus petite dimension est inférieure à 50 cm environ – la diffusion thermique à l'interface de la pièce et du milieu environnant permet de limiter l'élévation de température à cœur. Dans les structures plus épaisses (barrages, fondations massives, enceintes de centrale nucléaire,...), la conduction de la chaleur vers la surface n'est, par contre, pas assez rapide pour éviter l'accumulation de chaleur et la température à cœur peut alors s'élever fortement (parfois de plus de 60 °C). La prise du béton se fait alors « à chaud » et, pour peu que la pièce en cours de coulage soit au contact d'une autre, coulée antérieurement, ou d'une fondation rigide, le refroidissement du béton se fait en situation de retrait thermique « gêné », qui se traduit par un risque important de fissuration. Cette fissuration, de type « traversante », est assez pénalisante, en particulier dans le cas de tunnels ou de barrages dont elle détériore significativement l'étanchéité, qui doit être ensuite rétablie par des moyens coûteux. Lorsque les conditions du chantier conduisent à un refroidissement plus rapide en peau qu'au cœur des pièces massives, cette différence de température est également source de risque de fissuration, de peau cette fois-ci. Dans ce cas, la pérennité de l'ouvrage n'est pas toujours en jeu, mais la durabilité des pièces concernées peut alors être sérieusement entamée [CARLSON ET AL. 1979, ACKER 1988/1992].

L'estimation des risques de fissuration d'origine thermique dans une structure passe donc par la connaissance de l'élévation de température maximale au cœur de la structure et du gradient de température maximal entre le cœur et la surface. Pour les déterminer, on peut modéliser l'ouvrage, par exemple à l'aide de logiciels aux éléments finis [JONASSON ET AL. 1994, PEDERSEN 1994, ONKEN ET ROSTASY 1994, ROELFSTRA ET SALET 1994, WANG ET DILGER 1994, JONASSON ET AL. 1994, TORRENTI ET AL. 1995], ou bien rapporter le problème à l'étude d'un mur infini dont l'épaisseur se déduit de la géométrie réelle de l'ouvrage de façon à ce que les élévations de température dans le mur et dans l'ouvrage soient identiques [DE SCHUTTER ET TAERWE 1996]. Dans cette modélisation de l'ouvrage, un des paramètres d'entrée est la courbe de dégagement de chaleur du béton dans des conditions thermiques connues (adiabatiques, semi-adiabatiques, isothermes,...) complétée par la valeur de l'énergie d'activation apparente du béton. Pour les ouvrages très massifs, du fait des faibles déperditions thermiques, l'élévation maximale de température au cœur de l'ouvrage est peu différente de l'élévation finale de température du béton en conditions adiabatiques. Cette dernière valeur est alors un bon indicateur des risques de fissuration.

Par ailleurs, l'usage des pouzzolanes dans les ouvrages massifs n'est, de nos jours, plus rare. Ce sont des fumées de silices qu'on utilise dans les bétons de centrales nucléaires pour en améliorer la durabilité en augmentant leur compacité [GRANGER 1996], ou des cendres volantes, introduites en substitution du ciment dans des bétons d'ouvrages particulièrement massifs, comme les barrages, pour diminuer l'élévation de température du béton en cours de prise [TATRO ET SCHRADER 1985]. Dans ces conditions, on conçoit l'intérêt qu'il y a à pouvoir prévoir l'élévation de température de bétons de cendres volantes ou de fumées de silice.

Ce constat fut à l'origine des présents travaux dont le premier objectif était donc d'étudier et de modéliser l'élévation finale de température en conditions adiabatiques de bétons pouvant contenir des cendres volantes ou des fumées de silice. Cela devait permettre, en offrant un outil supplémentaire au formulateur, d'aborder la formulation des bétons de pouzzolanes d'une façon plus précise d'un point de vue thermique.



Cependant, les premiers résultats de l'étude ont montré que l'intérêt des bétons de pouzzolanes d'un point de vue thermique résidait probablement au niveau de la cinétique d'hydratation de ces derniers. On a donc choisi d'ajouter l'étude de la cinétique d'hydratation au cahier des charges de l'étude.

Enfin, dans le cadre de cette étude de l'exothermie des bétons de pouzzolanes, il a paru intéressant de se pencher sur la participation des pouzzolanes à la résistance en compression des bétons. Ce détour peut paraître étonnant de prime abord, mais se défend. La chaleur dégagée par les réactions pouzzolaniques est une des composantes de l'exothermie totale. S'il est rare de connaître précisément le caractère exothermique d'une pouzzolane, il l'est moins de posséder des informations d'ordre mécanique comme, par exemple, son indice d'activité. Or c'est le même phénomène – la création d'hydrates par la réaction de la pouzzolane avec la chaux – qui est à l'origine d'une part de l'exothermie des réactions pouzzolaniques et d'autre part de l'augmentation de résistance. On pouvait donc espérer mettre au jour une corrélation entre ces deux manifestations de la réaction pouzzolanique.

Le présent mémoire se décline finalement comme suit.

Le chapitre I propose une revue de la littérature et y relève des informations relatives aux réactions d'hydratation des phases du ciment et aux réactions pouzzolaniques qui sont à la source de la production de chaleur dans le béton et de la montée en résistance de ce dernier. On y fait également un tour d'horizon des modèles de résistance en compression existant. Ce chapitre se conclut par une synthèse des informations recueillies.

Le deuxième chapitre présente le plan expérimental construit d'après les conclusions du chapitre I, ainsi qu'un premier traitement des résultats bruts d'essais. On y évoque la précision des mesures effectuées.

Le chapitre III propose une analyse des résultats issus du plan expérimental, et aboutit à la modélisation de l'élévation de température des bétons en cours de prise.

Le quatrième et dernier chapitre traite de la modélisation de la résistance en compression des bétons sous l'angle de la participation des pouzzolanes à cette dernière.

La conclusion générale rassemble l'ensemble des conclusions que l'on peut tirer de ces travaux, et s'achève par l'évocation de besoins en recherches futures.

# CHAPITRE I

## ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### ET

### ORIENTATIONS DES TRAVAUX DE RECHERCHE

<b>1. L'hydratation</b>	<b>5</b>
1.1 Réactions d'hydratation et pouzzolaniques	5
1.1.1 Les réactions d'hydratation du ciment	5
1.1.2 Les réactions pouzzolaniques	9
1.2 Quantification de l'hydratation	12
1.2.1 Variables permettant de suivre l'hydratation	12
1.2.2 Techniques de mesure	13
1.3 Cinétique d'hydratation	15
1.3.1 Cinétique en conditions isothermes	17
1.3.2 Thermoactivation de l'hydratation	21
1.3.3 Autres facteurs d'influence	28
1.4 Fin de l'hydratation	28
1.4.1 Arrêt des réactions	29
1.4.2 Valeurs finales des degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique	31
<b>2. Aspects thermiques de l'hydratation</b>	<b>33</b>
2.1 Exothermie des réactions	34
2.1.1 Les réactions d'hydratation du ciment	34
2.1.2 Les réactions pouzzolaniques	36
2.2 Capacité thermique du béton	37
2.2.1 Influence de l'avancement des réactions d'hydratation	38
2.2.2 Influence de la température	39
<b>3. Participation des pouzzolanes à la résistance en compression du béton</b>	<b>40</b>
3.1 Bétons sans addition	40
3.1.1 La relation de Féret	40
3.1.2 La loi de Bolomey	41
3.1.3 La formule d'Abrams	42
3.2 Prise en compte des pouzzolanes	42
3.2.1 Un mode d'action double	42
3.2.2 Quantification de la participation des pouzzolanes à la résistance	42
3.3 Analyse comparative des modèles existants	44
<b>4. Synthèse - Orientations des travaux de recherche</b>	<b>45</b>
4.1 Elévation de température des bétons en cours de prise	45
4.1.1 Paramètres du modèle	47
4.1.2 Validation	50
4.2 Participation des pouzzolanes à la résistance en compression des bétons	50



Ce premier chapitre constitue l'étude bibliographique préalable à la définition des travaux à mener. Ces travaux concernent essentiellement l'exothermie des bétons en cours de prise. Toutefois, on a vu qu'une façon, dans l'avenir, d'estimer la participation des pouzzolanes à l'exothermie du béton pourrait être de passer par une corrélation avec l'indice d'activité mécanique de ces dernières, ce qui impliquait d'étudier également la participation des pouzzolanes à la résistance en compression du béton.

Pour pouvoir prévoir l'élévation de température d'un béton, il faut connaître, d'une part, la quantité de chaleur dégagée par les réactions chimiques d'hydratation, c'est à dire la nature, la cinétique, l'ampleur et l'exothermie de ces réactions, et, d'autre part, la capacité du béton à élever sa température sous cet apport de chaleur. Dans l'étude bibliographique, on s'est donc attaché à décrire, sous des aspects qualitatifs et quantitatifs, les réactions d'hydratation. On a ensuite abordé l'hydratation sous l'angle thermique (production de chaleur, capacité thermique du béton).

En ce qui concerne la participation des pouzzolanes à la résistance du béton, on cherche un indice ou un coefficient d'activité mécanique. On s'est donc plutôt orienté vers les modèles existant de résistance en compression, en s'attardant sur leur capacité à prendre en compte la présence éventuelle de pouzzolanes.

La dernière partie du chapitre fait le point sur les connaissances considérées comme acquises sur les sujets étudiés à l'issue de cette étude bibliographique, et jette les bases des travaux à mener pour atteindre les objectifs que l'on s'est fixés.

## **1. L'HYDRATATION**

Dans ce paragraphe, on décrit les différentes réactions chimiques qui constituent l'hydratation d'un ciment et d'une éventuelle pouzzolane. On étudie ensuite les moyens de quantifier l'hydratation, ce qui permet dans la foulée d'évoquer la cinétique du phénomène. Cette approche quantitative est nécessaire, vis-à-vis de notre objectif de modélisation ultérieure. L'arrêt des réactions et les quantités finales de produits formés sont abordés dans la fin de cette partie.

### **1.1 Réactions d'hydratation et pouzzolaniques**

On présente, dans les paragraphes qui suivent, les réactions d'hydratation du ciment et les réactions pouzzolaniques de la chaux avec une fumée de silice ou une cendre volante silico-alumineuse. Ces deux types de réactions sont présentés séparément. Dans une pâte de ciment, un mortier ou un béton, les réactions sont concomitantes. On fait néanmoins l'hypothèse qu'elles ne sont alors pas fondamentalement différentes de celles présentées dans ce qui suit.

#### **1.1.1 Les réactions d'hydratation du ciment**

Le ciment est un mélange de gypse et de clinker broyé. Ce dernier, produit de la cuisson à haute température d'un mélange d'argile et de calcaire, est constitué de cristaux d'alite ( $C_3S^1$ ) et de bélite ( $\beta$ - $C_2S$ ) noyés dans une pâte composée d'aluminate tricalcique ( $C_3A$ ) et d'une solution solide de chaux, d'alumine et d'oxyde de fer – généralement considérée comme étant

---

<sup>1</sup>Notation des cimentiers : voir page x.

de l'aluminoferrite tétracalcique ( $C_4AF$ ) –, des composants mineurs complétant l'ensemble [BOGUE 1947, COPELAND ET KANTRO 1964, LEA 1970, TAYLOR 1990].

Les produits de l'hydratation des silicates de calcium sont des silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de la chaux, les aluminates donnant des (sulfo-)(ferro-)aluminates de calcium hydratés. Un ciment "moyen" produit ces trois types d'hydrates dans des proportions approximatives de 70, 20 et 10 % respectivement [OLLIVIER 1989].

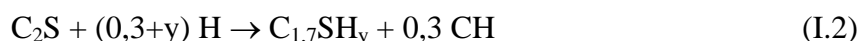
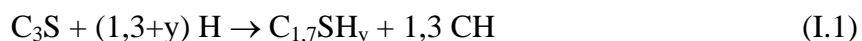
Les mécanismes des réactions d'hydratation du ciment font encore aujourd'hui l'objet d'interrogations. En 1887, Le Chatelier proposait sa théorie de dissolution-diffusion-cristallisation [LE CHATELIER 1887]. Après plus de cent ans d'évolution des connaissances et des techniques, les mécanismes de naissance et de croissance des hydrates sont mieux compris [VAN DAMME 1994].

### L'hydratation des silicates

Au contact de l'eau, le  $C_3S$  commence immédiatement à se dissoudre. Un premier type de C-S-H précipite, ce qui provoque un premier pic de dégagement de chaleur. L'hydratation se poursuit ensuite très lentement (période dormante) puis s'accélère, le début de l'accélération coïncidant avec la précipitation de la chaux (CH). A la fin de la période dormante, le degré d'hydratation de  $C_3S$  est de quelques %. L'intensité de la réaction (dissolutions et précipitations) passe par un maximum et décroît ensuite rapidement. La nature des C-S-H évolue tout au long ces différentes périodes. Après le pic, la réaction se poursuit de plus en plus lentement pendant des temps pouvant atteindre des dizaines d'années [BRUNAUER ET KANTRO 1964, BRUNAUER ET AL. 1973, REGOURD 1982, RILEM 1984, DAMIDOT ET NONAT 1992, VERNET 1992, MASSAZZA ET DIAMON 1992, SCRIVENER ET WIEKER 1992, PIETERSEN 1993].

L'hydratation de  $C_2S$  est similaire à celle de  $C_3S$ . Plus lente (10 à 30 fois) que celle de  $C_3S$ , elle suit également un processus de dissolution-précipitation [RILEM 1987].

Les C-S-H sont des hydrates mal cristallisés et leur structure est encore mal connue. Leur stoechiométrie évolue tout au long de l'hydratation. On s'accorde généralement pour attribuer au rapport C/S une valeur finale proche de 1,7 [VERNET 1994]. Cela donne les stoechiométries suivantes :



A noter que  $y$  est une fonction de l'humidité relative et n'a de sens défini que pour une valeur fixée de cette dernière, par exemple 100 %. Taylor propose la valeur  $y = 3,91$  pour une humidité relative de 100 % [TAYLOR 1990]. Cette valeur tombe à 1,96 lorsque l'on baisse l'humidité relative à 11 % (après hydratation à 100 %) [FELDMAN ET RAMACHANDRAN 1974].

Powers et Brownyard proposent une formule, obtenue par régression linéaire sur un grand nombre de ciments, donnant la quantité d'eau liée chimiquement par un gramme de ciment complètement hydraté en fonction de ses teneurs en phases [POWERS ET BROWNYARD 1946-1947] :

$$e_{\text{lié e}} / c = 0,187 \cdot \varphi_{C_3S} + 0,158 \cdot \varphi_{C_2S} + 0,665 \cdot \varphi_{C_3A} + 0,213 \cdot \varphi_{C_4AF} \quad (I.3)$$

où les  $\varphi_i$  sont les teneurs massiques du ciment en phases. Pour le  $C_3S$ , cette formule correspond à  $0,187 / 18 \cdot 228 = 2,4$  moles d'eau consommées par l'hydratation d'une mole de silicate tricalcique<sup>2</sup>. Si l'on retire les 1,3 moles d'eau entrant dans la composition de la portlandite produite, il reste donc  $2,4 - 1,3 = 1,1$  mole d'eau chimiquement liée par mole de

<sup>2</sup> Masse molaire de 18 g/mol pour l'eau et de 228 g/mol pour  $C_3S$ .

C-S-H produits. Dans le cas du  $C_2S$ , un calcul identique<sup>3</sup> conduit à la valeur de 1,2 mole d'eau chimiquement liée par mole de C-S-H.

Par ailleurs, Powers et Brownyard indiquent qu'à une humidité relative de 100 %, une quantité d'eau égale à celle d'eau chimiquement liée est adsorbée dans les pores des C-S-H dont la surface spécifique est extrêmement élevée (les autres hydrates ont des surfaces spécifiques négligeables en comparaison). Or, pour un ciment "moyen"<sup>4</sup>, la formule I.3 donne une quantité de 0,21 g d'eau chimiquement liée par gramme de ciment hydraté. Pour un ciment "moyen", on a donc également 0,21 g d'eau adsorbée dans les pores de C-S-H par g de ciment hydraté. Un gramme d'un ciment « moyen » contenant  $0,65 / 228 = 0,003$  et  $0,20 / 172 = 0,001$  moles respectivement de  $C_3S$  et de  $C_2S$ , les 0,21 g correspondent à  $0,21 / 18 / (0,003 + 0,001) = 2,9$  moles d'eau adsorbée par mole de C-S-H.

Au total, on a alors  $(1,1 \text{ ou } 1,2) + 2,9 \approx 4$  moles d'eau fixée par les C-S-H dans l'hydratation d'une mole de  $C_3S$  ou de  $C_2S$ . On retrouve pratiquement la valeur proposée par Taylor. On peut donc partir sur les stœchiométries suivantes pour les réactions d'hydratation des silicates (pour une humidité relative proche de 100 %) :



Cela donne des consommations d'eau de 0,42 g/(g de  $C_3S$ ) (0,19 liée chimiquement + 0,23 liée physiquement) et 0,45 g/(g de  $C_2S$ ) (0,15 + 0,30). En ce qui concerne les productions de chaux, on obtient 0,42 g/g et 0,13 g/g respectivement. Un ciment moyen produit donc 0,30 g de chaux par g de ciment hydraté. Cette valeur est assez proche de celle mesurée par Owens et al. : 0,26 g/(g de ciment hydraté) [OWENS ET BUTTLER 1980].

#### L'hydratation des aluminates

Si le ciment ne contenait pas de sulfates (sous forme de gypse :  $\overline{CS}H_2$ ), l'hydratation du  $C_3A$  produirait un phénomène de prise « éclair ». Lorsqu'il y en a, une première réaction rapide "bloque" l'hydratation de  $C_3A$ , laissant aux autres réactions d'hydratation le temps de se dérouler. Une deuxième réaction vient, ensuite, transformer les produits de la première réaction en d'autres corps plus stables.

Dans un premier temps,  $C_3A$  et  $\overline{CS}$  se dissolvent rapidement. Cette dissolution est très exothermique et sursature rapidement la solution par rapport au trisulfoaluminate de calcium hydraté (AFt) – ou ettringite<sup>5</sup> –, de formule  $C_6\overline{AS}_3H_{31}$ , qui précipite. Cette précipitation se poursuit lentement jusqu'à épuisement du gypse. La solution devient alors sous-saturée en gypse. L'aluminate réagit avec les ions sulfates pris sur l'ettringite qui se redissout pour donner le monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm), de formule  $C_4\overline{AS}H_{12}$ , qui se présente sous forme de solution solide. Cette nouvelle réaction entraîne une dissolution de l'aluminate tricalcique anhydre [COPELAND ET KANTRO 1964, REGOURD 1982, COTTIN 1992, MASSAZZA ET DIAMON 1992, SCRIVENER ET WIEKER 1992, VERNET 1992]. Pour les teneurs usuelles des ciments en sulfates – 0,7 à 1,2 mol/(mol de  $C_3A$ ) –, l'ettringite se transforme pratiquement en totalité en monosulfoaluminate [MASSAZZA ET DIAMON 1992].

S'il y a un excès de  $C_3A$ , d'autres hydrates se forment :  $C_2AH_8$ ,  $C_3AH_6$  (hydrogrenat),  $C_4AH_{13}$  ou  $C_4AH_{19}$  [COPELAND ET KANTRO 1964, REGOURD 1982, RILEM 1986, COTTIN 1992, SCRIVENER

<sup>3</sup> Masse molaire de 172 g/mol pour  $C_2S$ .

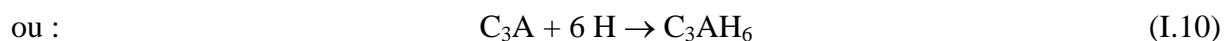
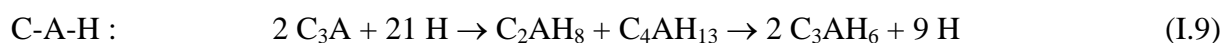
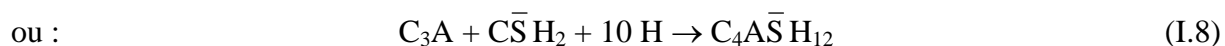
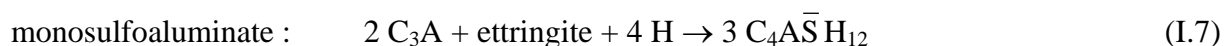
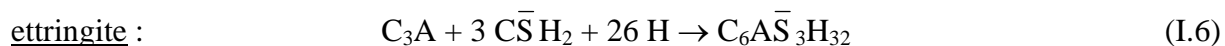
<sup>4</sup>Teneurs moyennes du ciment en phases :  $\varphi_{C_3S} = 65 \%$ ,  $\varphi_{C_2S} = 20 \%$ ,  $\varphi_{C_3A} = 7 \%$  et  $\varphi_{C_4AF} = 5 \%$

<sup>5</sup>La formule chimique du trisulfoaluminate de calcium hydraté (ou sel de Candlot) étant très proche de celle d'une roche naturelle, l'ettringite, on emploie assez souvent cette dernière appellation pour le nommer.

ET WIEKER 1992]. En présence de calcite, l'ettringite peut donner du monocarboaluminate de calcium hydraté  $C_3A(C\bar{C})H_x$  ou de l'hémicarboaluminate de calcium hydraté  $C_3A(C\bar{C})_{0,5}H_x$  à la place du monosulfoaluminate [COPELAND ET KANTRO 1964, MORTUREUX ET AL. 1982, GEGOUT ET AL. 1986, SCRIVENER ET WIEKER 1992].

Par ailleurs, contrairement aux C-S-H, les sulfo-aluminates de calcium hydratés sont assez sensibles à une élévation de la température. Si l'ettringite est relativement stable jusqu'à 60 °C [GRUSCZCINSKI ET AL. 1993], elle se décompose, pour donner notamment du monosulfoaluminate de calcium hydraté, au dessus de 70-80 °C [SCRIVENER ET WIEKER 1992]. Cette transformation n'a en principe pas de conséquence puisque l'ettringite est, de toute façon, destinée à se transformer in fine en monosulfoaluminate. Ce dernier produit n'est, à son tour, plus stable au dessus de 100 °C, et se décompose, entres autres, en  $C_4AH_{13}$  [REGOURD ET GAUTIER 1980]. Mais, d'une part, la transformation inverse se produit lorsque la température redescend et, d'autre part, il est rare que la température du béton atteigne des valeurs si élevées<sup>6</sup>.

Du point de vue de la stœchiométrie, les réactions d'hydratation du  $C_3A$  sont les suivantes :

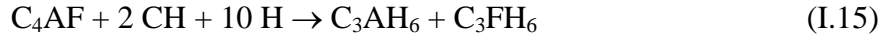
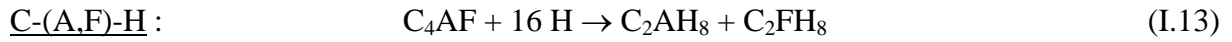
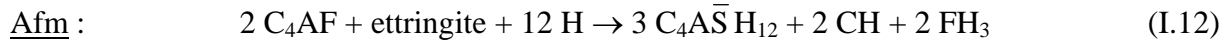
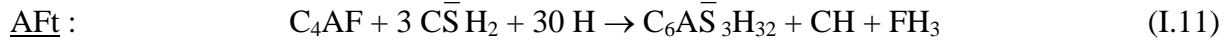


On a vu qu'en définitive, le  $C_3A$  se transforme en monosulfoaluminate, ce qui conduit à une consommation d'eau de 0,667 g/(g de  $C_3A$ ), valeur identique à celle de l'équation I.3 (0,665) déterminée par Powers et Brownyard.

Le cas du  $C_4AF$  est un peu plus complexe. C'est en fait un produit de stœchiométrie variable appartenant à la famille  $C_4A_xF_{2-x}$  où x varie entre 0 et 1,4. Dans le ciment, x varie plutôt entre 0,7 et 1,4, et est souvent proche de 1,0 [BOGUE 1947, COPELAND ET KANTRO 1964, LEA 1970, REGOURD 1982, TAYLOR 1990, SKIBSTED ET AL. 1993]. Les produits formés sont soit les mêmes que ceux issus de l'hydratation de  $C_3A$ , de la chaux et une solution ferrique ( $FH_3$ ) étant alors produites, soit des produits similaires : des mono- et tri-sulfo-ferro-aluminates de calcium hydratés – AFm et AFt – où une partie des ions  $AlO_2^-$  peuvent être remplacés par des ions  $FeO_2^-$ . Fukuhara propose un taux de substitution de l'ordre de 25 % [FUKUHARA ET AL. 1981]. En cas d'excès de  $C_4AF$ , on retrouve les mêmes combinaisons pour les hydrates sans sulfates :  $C_3(A,F)H_6$ , ainsi que du  $C_4(A,F)H_{13}$  ou du  $C_4(A,F)H_{19}$  [COPELAND ET KANTRO 1964, REGOURD 1982, RILEM 1986, SCRIVENER ET WIEKER 1992, PIETERSEN 1993]. Toutefois, la réaction entre les sulfates et le  $C_3A$  est extrêmement rapide et la teneur du ciment en sulfates est souvent telle qu'elle couvre les seuls besoins de  $C_3A$ . Le  $C_4AF$  est plus lent à réagir et aura donc tendance à former des hydrates plutôt sans qu'avec sulfates.

Les stœchiométries des réactions d'hydratation de  $C_4AF$  sont donc les suivantes (pour en simplifier l'écriture, on n'a indiqué que les stœchiométries pour une valeur de x égale à 1 et un taux nul de substitution de l'aluminium par le fer) :

<sup>6</sup> L'influence de la température sur la cinétique des réactions est évoquée au § 1.3.2 du présent chapitre. Les conséquences sur la résistance sont abordées au § 3.



Selon le type d'hydrate formé, en définitive mal déterminé, la consommation d'eau s'établirait entre 0,35 et 0,55 g/(g de C<sub>4</sub>AF hydraté). Ces valeurs sont sensiblement plus élevées que celle de l'équation I.3 (0,213) déterminée par Powers et Brownyard. Dans la suite, on a considéré une valeur moyenne de 0,45 g/g.

### 1.1.2 Les réactions pouzzolaniques

Aujourd'hui, il n'est pas rare d'incorporer au béton des additions minérales, le plus souvent pour améliorer la granularité du squelette. Toutefois, les pouzzolanes se distinguent des fines siliceuses ou calcaires dont le rôle est essentiellement granulaire. Les pouzzolanes sont, en effet, capables de se combiner à de la chaux en présence d'eau pour former un produit possédant des propriétés liantes. Les cendres volcaniques en sont un bon exemple, comme celles de Santorin en Grèce, ou celles de la terre de Pouzzole (près de Naples) qui ont donné leur nom au phénomène [DELOYE 1993]. D'autres pouzzolanes utilisées dans les bétons sont artificielles : la fumée de silice et la cendre volante silico-alumineuse. Elles réagissent avec la chaux produite au cours des réactions d'hydratation des silicates pour produire de nouveaux hydrates.

La fumée de silice est un résidu de l'industrie de fabrication de silicium et de ferro-silicium obtenus par réduction de quartz. Constituée de silicium réoxydé qui s'échappe de la chaîne de fabrication sous forme de fumée et qui est récupéré dans des filtres électrostatiques, elle se présente sous forme de fines particules sphériques, de diamètre moyen 0,1 µm. Sa surface spécifique est donc extrêmement élevée: de l'ordre de 20000 m<sup>2</sup>/kg, contre environ 350 m<sup>2</sup>/kg pour le ciment. Sa masse volumique est d'à peu près 2,2 g/cm<sup>3</sup>. Elle contient essentiellement de la silice amorphe (≈ 90 %). Une faible teneur en résidu de carbone imbrulé lui confère sa couleur foncée [ACI 1987a].

La cendre volante est également un résidu industriel, issu de la combustion de charbon pulvérisé dans les centrales thermiques produisant de l'électricité. Selon la nature du charbon utilisé, la cendre volante peut être soit sulfo-calciue (combustion de la lignite), à caractère hydraulique, soit silico-alumineuse (combustion de la houille), à caractère pouzzolanique. C'est à ce dernier type que l'on s'intéresse ici. La particule de cendre de houille a, comme celle de fumée de silice, une forme sphérique. L'étendue granulaire (0,5 à 200 µm) et la surface spécifique (≈ 350 m<sup>2</sup>/kg) sont proches de celles du ciment. La masse volumique est du même ordre que celle de la fumée de silice (2,2 g/cm<sup>3</sup>). La cendre est constituée d'une large proportion de verre silico-alumineux (50 à 90 %) accompagné d'éléments cristallisés comme la mullite, la magnétite ou le quartz. D'un point de vue chimique, elle contient essentiellement de la silice (50±10 %) et de l'alumine (20±10 %). Elle est également caractérisée par un faible taux de chaux (< 5 %) [IDORN ET THAULOW 1985, ACI 1987b].



L'activité pouzzolanique correspond à *"l'attaque alcaline superficielle, par une solution saturée de chaux, des minéraux silico-alumineux acides, suivie d'une combinaison des ions résultants de cette attaque avec la chaux présente dans la solution"* [DRON 1978].

Dans les pouzzolanes utilisées dans les bétons (fumée de silice et cendre volante silico-alumineuse), seules la silice et l'alumine constitutives des phases vitreuses sont effectivement réactives [MASSAZZA 1974]. On observe, en effet, une tendance linéaire entre la teneur en phase vitreuse et la consommation de chaux pour différentes pouzzolanes naturelles et cendres volantes [RAVERDY ET AL. 1980]. La composition chimique et la surface spécifique de la cendre influencent également sa capacité à réagir avec de la chaux [MORTUREUX ET AL. 1980]. Par ailleurs, un pH élevé (13,2-13,3) est nécessaire à la rupture des liaisons du verre [FRAAY ET AL. 1989]. Les pouzzolanes réagissent donc d'autant mieux que la solution est plus riche en alcalins [IDORN ET THAULOW 1984].

Les nouveaux hydrates issus des réactions pouzzolaniques sont similaires à ceux issus de l'hydratation du ciment : C-S-H, C-A-H, C-A-S-H et, en présence d'ions sulfates, AFt et AFm. Les C-S-H ont cependant un rapport C/S plus petit (de l'ordre de 1) que ceux issus de l'hydratation des silicates du ciment [MORTUREUX ET AL. 1980, ACI 1987a, ACI 1987b, MASSAZZA ET DIAMON 1992, PIETERSEN 1993]. Par ailleurs, le comportement du couple C<sub>3</sub>A/cendre volante semble dépendre du rapport des quantités en présence (moindre susceptibilité à l'eau de mer lorsque le rapport C<sub>3</sub>A/cendre volante diminue [PAILLERE ET RAVERDY 1981]).

#### La réaction fumée de silice - chaux

La réaction pouzzolanique d'une fumée de silice avec de la chaux consiste à former des C-S-H entre la silice vitrifiée de la pouzzolane et la chaux. Dans un béton, la chaux provient des réactions d'hydratation des silicates. La réaction s'écrit :



Dans l'équation précédente, plusieurs auteurs s'accordent sur une valeur de x (C/S) de l'ordre de 1,1-1,2 [JUSTNES 1992, LU ET AL. 1993, HELSING-ATLASSI 1993/1995]. La consommation d'eau dans la réaction varie selon les auteurs. Justnes d'une part, et Lu et al. d'autre part, proposent des valeurs proches de 0,5 pour y. D'autres sources stipulent que seule l'eau de la portlandite intervient (y = 0) [HUANG ET FELDMAN 1985, SELLEVOLD ET JUSTNES 1992]. Enfin, Helsing-Atlassi va plus loin en faisant l'hypothèse que, non seulement il n'y a pas d'apport d'eau, mais qu'en plus une partie – voire la totalité – de l'eau de la portlandite est relâchée (y < 0). Mais si, dans un premier temps, des silicates de calcium spécifiques sont formés, on ne les distinguent plus que difficilement à terme du fait de l'homogénéisation progressive avec les C-S-H issus de l'hydratation des silicates du ciment. Cependant, si l'on sépare mentalement les deux réactions, la réaction pouzzolanique s'écrit dans le cas d'un relargage total de l'eau de la portlandite :



On observe par ailleurs une diminution du degré d'hydratation du ciment en présence de fumée de silice. Il semble vraisemblable que les C-S-H issus de la réaction pouzzolanique, comme ceux issus des réactions d'hydratation des silicates du ciment, adsorbent une quantité importante d'eau qui n'est alors plus disponible pour la suite de l'hydratation du ciment [SELLEVOLD ET JUSTNES 1992]. Au total, une certaine quantité d'eau supplémentaire, par rapport à celles contenue dans la portlandite, serait donc liée (chimiquement et/ou physiquement) au cours de la réaction pouzzolanique.

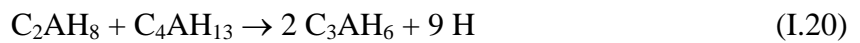
En pratique, la consommation de chaux s'élève à environ  $1,15 \cdot 74 / 60 = 1,4$  g de chaux par gramme de silice pure qui réagit (on a pris  $C/S = 1,15$ ). Et 1 g de fumée de silice contenant 90 % de silice réactive réagit avec environ 1,3 g de chaux.

Les réactions cendre volante - chaux

Au cours de la réaction pouzzolanique cendre volante - chaux, plusieurs types d'hydrates sont créés. Outre la réaction silice - chaux identique à celle ayant lieu entre la silice de la fumée de silice et la chaux, des réactions ont lieu entre l'alumine réactive et la chaux, pour former des hydrates similaires à ceux issus des réactions d'hydratation des aluminates du ciment:



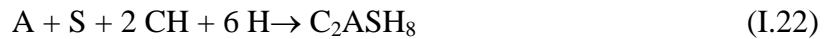
sachant qu'on a également :



Les 3 équations précédentes se réduisent en :



On trouve aussi des silico-aluminates de calcium hydratés (gehlénite qui n'est stable qu'en l'absence de chaux [DRON 1990] et, parfois, des hydrogrenats contenant de la silice [PIETERSEN 1993]) :



où x varie de 0,4 à 1 et y vaut environ 4-5. En présence d'ettringite, il y a formation de monosulfoaluminate :



Pour que la réaction pouzzolanique puisse avoir lieu, il faut que la silice et l'alumine réactives aient été solubilisées, ce qui prend un certain temps. On peut donc considérer que l'ettringite s'est entièrement transformée au moment où la réaction pouzzolanique commence. On assiste donc plutôt aux réactions I.21 à I.23 qui consomment en moyenne 2,0 g de chaux et 0,7 g d'eau par g d'alumine ayant réagi.

Si l'on rapproche ces résultats de ceux concernant la réaction silice - chaux, on déduit que 1 g de cendre volante de composition moyenne (contenant 55 % de silice et 25 % d'alumine dont 75 % sont réactifs) consommera environ 1,0 g de chaux.

La consommation d'eau se décompose en une partie chimiquement liée dans la réaction alumine - chaux et une partie adsorbée par les C-S-H produits dans la réaction silice - chaux. Ne connaissant pas, comme c'était déjà le cas pour la réaction pouzzolanique de la fumée de silice, l'ordre de grandeur de cette seconde composante, il est difficile d'estimer la consommation d'eau totale.

## 1.2 Quantification de l'hydratation

### 1.2.1 Variables permettant de suivre l'hydratation

L'hydratation engendre un certain nombre de phénomènes. Le caractère exothermique des réactions d'hydratation et pouzzolanique se traduit par un dégagement de chaleur<sup>7</sup>. Le bilan volumique négatif de ces réactions (contraction Le Chatelier<sup>8</sup>) occasionne un retrait macroscopique. La connexité des hydrates donne une résistance au béton...

Pour « suivre » l'hydratation, on peut donc mesurer soit les quantités de réactifs ayant réagi (ciment hydraté, eau non évaporable, silice ayant réagi) ou n'ayant pas réagi (ciment anhydre, eau libre, silice amorphe), soit des grandeurs caractérisant les phénomènes qu'on vient d'évoquer : chaleur dégagée par l'hydratation, variation dimensionnelle d'une éprouvette, résistance... [KONDO ET UEDA 1968, BYFORS 1980].

Dans ce cadre, si on choisit de suivre l'hydratation par l'évolution de la variable « quantité de ciment hydraté », on définit alors le « degré d'hydratation » du ciment comme la proportion massique de ciment qui, à un instant donné, a réagi avec de l'eau pour former des hydrates :

$$\alpha_c(t) = \frac{c_h(t)}{c} \quad (I.25)$$

où  $\alpha_c(t)$  est le degré d'hydratation du ciment à l'instant  $t$ ,  
 $c_h(t)$  la quantité de ciment hydraté à l'instant  $t$ ,  
 $c$  la quantité initiale de ciment.

Dans le même esprit, on définit le « degré d'activité pouzzolanique » d'une pouzzolane (fumée de silice ou cendre volante) comme la proportion massique de pouzzolane ayant, à un instant donné, réagi avec la chaux pour former des hydrates :

$$\alpha_z(t) = \frac{z_r(t)}{z} \quad (I.26)$$

où  $\alpha_z(t)$  est le degré d'activité pouzzolanique de la pouzzolane à l'instant  $t$ ,  
 $z_r(t)$  la quantité de pouzzolane ayant réagi avec de la chaux à l'instant  $t$ ,  
 $z$  la quantité initiale de pouzzolane.

Cependant, le ciment et les pouzzolanes ne sont pas totalement réactifs : le total des phases réactives du ciment se situe autour de 95 %, la silice soluble d'une fumée de silice avoisine les 90 %, et l'alumine et la silice réactives d'une cendre volante totalisent environ 60 %. Pour faire en sorte que le degré d'hydratation d'un ciment dont les phases réactives ont totalement réagi soit bien égal à 1, on définit, par un abus de langage et dans un souci de simplifier les écritures à venir, la quantité de ciment hydraté comme le produit de la quantité de ciment par la proportion de phases réactives ayant réagi :

$$c_h = c \cdot \frac{\sum_{\substack{i=\text{phases réactives} \\ \text{du ciment}}} \alpha_i \cdot \varphi_i}{\sum_{\substack{i=\text{phases réactives} \\ \text{du ciment}}} \varphi_i} \quad (I.27)$$

où  $\alpha_i$  est le degré d'hydratation de la phase  $i$  du ciment,

<sup>7</sup> Voir § 2 du présent chapitre.

<sup>8</sup> Voir § 1.4 du présent chapitre.

$\varphi_i$  sa proportion dans le ciment.

Cela revient à calculer le degré d'hydratation sur les seules phases réactives :

$$\alpha_c = \frac{\sum_{\substack{i=\text{phases réactives} \\ \text{du ciment}}} \alpha_i \cdot \varphi_i}{\sum_{\substack{i=\text{phases réactives} \\ \text{du ciment}}} \varphi_i} \quad (I.28)$$

Pour une pouzzolane, on procède de même :

$$Z_r = Z \cdot \frac{\sum_{\substack{i=\text{phases réactives} \\ \text{de la pouzzolane}}} \alpha_i \cdot \varphi_i}{\sum_{\substack{i=\text{phases réactives} \\ \text{de la pouzzolane}}} \varphi_i} \quad (I.29)$$

et :

$$\alpha_z = \frac{\sum_{\substack{i=\text{phases réactives} \\ \text{de la pouzzolane}}} \alpha_i \cdot \varphi_i}{\sum_{\substack{i=\text{phases réactives} \\ \text{de la pouzzolane}}} \varphi_i} \quad (I.30)$$

### 1.2.2 Techniques de mesure

Différentes techniques, correspondant aux différentes variables évoquées ci-dessus, permettent donc de suivre l'avancée de l'hydratation :

- les techniques de mesure directes où l'on mesure effectivement une quantité de réactif ayant (ou n'ayant pas) réagi : ciment ou pouzzolane (microscopie optique sur surface polie ou sur tranches minces, analyse d'image au microscope électronique à balayage par électrons rétro-diffusés, diffractométrie des rayons X, résonance magnétique nucléaire), eau (analyse thermique),
- les techniques de mesure indirectes où l'objet de la mesure n'est pas directement une quantité de réactif : chaleur d'hydratation ou de réaction (calorimétrie), retrait endogène (mesure de déformation) ou résistance.

#### Microscopies optique ou électronique

Ces techniques de microscopie consistent à obtenir une image d'une section d'éprouvette qu'on analyse ensuite pour déterminer, en fonction des différences de teintes observées sur l'image, les proportions de ciment anhydre, de ciment hydraté, de granulats, de porosité, etc... L'image de la section est prise après polissage. En microscopie optique, c'est la lumière qui transmet l'image de la section. En microscopie électronique à balayage, on utilise la méthode des électrons rétrodiffusés (ERD). Ces méthodes, à peu près au point pour suivre l'hydratation du ciment, ne sont pas encore applicables au suivi des réactions pouzzolaniques [ARBOGAST 1996].

#### Diffractométrie des rayons X

La diffractométrie des rayons X (DRX) permet de quantifier les phases cristallisées dans un échantillon. Elle ne convient pas pour quantifier les phases mal ou pas cristallisées. Dans une

éprouvette de pâte de ciment en cours d'hydratation, les phases cristallisées sont :  $C_3S$  et  $C_2S$  anhydres, portlandite, ettringite, monosulfoaluminate de calcium hydraté. A l'inverse, le  $C_3A$ , le  $C_4AF$ , les C-S-H, une fumée de silice ou une cendre volante sont des « phases » peu ou pas cristallisées.

Le principe de la DRX consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon finement broyé (méthode Debye et Scherrer) et à mesurer l'intensité des rayons diffractés dans différentes directions de l'espace. Un cristal se caractérise par une signature (intensités données dans des directions données) et peut donc être détecté dans un spectre.

On peut utiliser la DRX de manière uniquement qualitative, pour classer grossièrement les phases cristallisées présentes par ordre d'abondance, mais aussi en tirer des résultats quantitatifs, par exemple par la méthode des ajouts dosés ou méthode d'addition<sup>9</sup>.

### Résonance magnétique nucléaire

Contrairement à la DRX, la résonance magnétique nucléaire (RMN) s'adapte bien à l'étude de matériaux peu ou pas cristallisés. Elle a, en particulier, montré son utilité dans l'étude des ciments et de leur produits d'hydratation [JUSTNES ET AL. 1990a, ZANNI ET AL. 1995].

Aujourd'hui l'utilisation de la RMN du silicium  $^{29}Si$  est largement répandue. C'est une des rares méthodes permettant de suivre l'avancement de la réaction pouzzolanique de la silice [JUSTNES ET AL. 1990a, SELLEVOLD ET AL. 1996]. Elle est de plus en plus utilisée depuis le début des années 80 pour suivre l'hydratation de pâtes, mortiers ou bétons contenant ou non de la fumée de silice [LIPMAA ET AL. 1982, PARRY-JONES ET AL. 1988, SKIBSTED 1988, HJORTH ET AL. 1988, JUSTNES ET AL. 1990b/1992a/1992b, PIETERSEN ET AL. 1992, ZANNI ET AL. 1996].

Le principe de la RMN du  $^{29}Si$  consiste à exciter pendant un temps très court les noyaux de  $^{29}Si$  présents dans l'échantillon à tester. En revenant à leur état d'équilibre, ces noyaux émettent à leur tour un champ magnétique. En étudiant la forme de cette « réponse », on peut déterminer les proportions de noyaux présents dans diverses « configurations ». Dans le cas du ciment ou des pouzzolanes, chacune de ces configurations correspond à un type d'anhydre ou d'hydrates : silicates du ciment, C-S-H ou silice amorphe d'une pouzzolane. On peut ainsi déterminer les quantités de silicates anhydre (et donc, moyennant quelques hypothèse, de ciment anhydre), de silice n'ayant pas réagi et de C-S-H présents dans l'échantillon. A partir du rapport z/c et des teneurs en silice des liants, il est possible de déterminer ces mêmes quantités avant hydratation, et donc de calculer, au moment de la mesure, les degrés d'hydratation ou d'activité pouzzolanique des phases correspondantes (silicates du ciment ou silice d'une fumée de silice ou d'une cendre volante). On peut également obtenir des informations complémentaires comme le degré de polymérisation des C-S-H.

La RMN de l'aluminium ( $^{27}Al$ ) permet, de la même façon, d'identifier, voire de quantifier, les différentes phases qui contiennent de l'aluminium :  $C_3A$ , ettringite et monosulfoaluminate de calcium hydraté, le  $C_4AF$  étant toutefois plus difficile à détecter du fait de sa teneur élevée en éléments paramagnétiques ( $Fe^{3+}$ ) [SKIBSTED 1988, SKIBSTED ET AL. 1993].

### Analyse thermique

L'analyse thermique, qui recouvre la thermogravimétrie (TG) et l'analyse thermique différentielle (ATD), mesure les quantités d'eau (sous différentes formes : eau « libre », eau des C-S-H et de l'ettringite, eau de la portlandite) et de  $CO_2$  (le plus souvent sous forme de calcite) dans les échantillons testés. Cette technique est difficile à exploiter dès lors qu'on s'intéresse à des liants contenant des pouzzolanes dont la stœchiométrie d'hydratation est mal connue [HELSING-ATLASSI 1993].

---

<sup>9</sup> Voir Chapitre II § 3.5.

### Calorimétrie

La calorimétrie ne mesure pas directement une quantité de liant hydraté mais une grandeur proportionnelle à cette dernière : la chaleur produite au cours des réactions d'hydratation. Les méthodes calorimétriques sont de quatre types [LIVESEY ET AL. 1991, MALEK 1992, WAINWRIGHT ET AL. 1992] :

- méthode de la chaleur de solution.
- calorimétrie isotherme
- calorimétrie semi-adiabatique
- calorimétrie adiabatique

La chaleur de solution est la méthode actuellement préconisée dans les normes américaine (ASTM) et britannique (BS). Elle consiste à dissoudre un corps dans un bain d'acide et à mesurer l'élévation de température qui en découle. La chaleur d'hydratation s'obtient en faisant la différence entre la chaleur de solution du béton frais et celle du béton durci. Cette méthode est particulièrement adaptée au suivi calorimétrique d'éprouvettes sur le long terme (plusieurs mois, voire plusieurs années), ce qui suppose d'avoir préparé un nombre d'éprouvettes en conséquence.

Dans un essai de calorimétrie isotherme, on plonge l'éprouvette dans un bain maintenu à température constante. La chaleur d'hydratation est "pompée" par conduction, et mesurée tout au long de l'essai. La chaleur d'hydratation en découle par intégration. Cette méthode est surtout utilisée pour la calorimétrie à court terme (quelques jours) du fait de son imprécision sur le long terme. En effet, le flux mesuré devient alors très faible, parfois du même ordre de grandeur que la précision de la mesure elle-même.

En calorimétrie semi-adiabatique, l'éprouvette est placée dans une enceinte relativement isolante sur le plan thermique. L'étalonnage de l'enceinte permet de calculer les pertes que subit l'échantillon testé, généralement en fonction de la différence de température mesurée entre l'échantillon testé et un échantillon témoin. La chaleur d'hydratation totale est la somme de la chaleur dissipée (perdue) et de celle accumulée dans l'éprouvette. La calorimétrie semi-adiabatique devient rapidement peu précise du fait des grosses incertitudes sur la chaleur dissipée quand la température de l'éprouvette est redescendue à une valeur proche de l'ambiante.

Le principe de la calorimétrie adiabatique est d'empêcher les échanges de chaleur avec le milieu extérieur. Morabito a décrit ce type de calorimétrie en détail [MORABITO 1994a/1994b]. On s'assure de l'absence de déperditions thermiques en plaçant l'éprouvette dans un milieu dont la température est en permanence maintenue égale à celle du coeur de l'éprouvette par un système d'asservissement. L'apport de chaleur est assuré soit par l'intermédiaire d'un bain d'eau (ou d'air), soit par une résistance électrique. L'élévation de température de l'éprouvette est mesurée tout au long de l'essai, et la chaleur d'hydratation en est déduite par multiplication par la capacité thermique de l'éprouvette.

### Mesure de retrait endogène ou de la résistance

Ces techniques de mesure sont rarement utilisées étant donné les difficultés rencontrées pour relier la mesure faite à l'avancement de l'hydratation du liant.

## **1.3 Cinétique d'hydratation**

L'étude de la cinétique des réactions chimiques consiste à relier l'avancement des réactions au temps. Pour la plupart des réactions chimiques simples en milieu homogène, comme :



l'expérience a montré que la vitesse de réaction s'écrit sous la forme :

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = k \cdot [A]^{\alpha_A} \cdot [B]^{\alpha_B} \quad (I.32)$$

où  $V$  est la vitesse de la réaction à un instant donné,  
 $[X]$  la concentration de l'espèce  $X$  à cet instant,  
 $k$  une constante ne dépendant que de la température,  
 $\alpha_A$  et  $\alpha_B$  sont les ordres de la réaction par rapport aux réactifs  $A$  et  $B$  respectivement.  
 Si le réactif  $B$  est prépondérant, on a constaté que sa concentration n'intervenait pas. Dans ce cas, on peut réécrire l'équation sous la forme :

$$\frac{d[A]}{dt} = k \cdot f([A]) \quad (I.33)$$

La relation entre avancement des réactions et temps est donc définie de façon implicite au travers de l'équation différentielle précédente.

L'hydratation du ciment est la somme de plusieurs réactions concomitantes, dont les cinétiques sont caractérisées a priori par différentes constantes  $k_i$  et fonctions  $f_i$ . Cependant, une fois de plus, c'est l'expérience qui a montré qu'on pouvait généraliser l'équation précédente à l'hydratation du ciment dans son ensemble, en prenant comme indicateur d'avancement de l'hydratation le degré d'avancement  $\xi$  [REGOURD ET GAUTIER 1980] :

$$\frac{d\xi}{dt} = k(\theta) \cdot f(\xi) \quad (I.34)$$

Ce degré d'avancement est défini à partir d'une grandeur  $P$  avec laquelle on « suit » l'avancement de l'hydratation :

$$\xi(t) = \frac{P(t) - P(0)}{P(\infty) - P(0)} \quad (I.35)$$

Par définition,  $\xi$  varie de 0 à 1 du début à la fin de l'hydratation. Les grandeurs utilisées pour suivre l'avancement des réactions<sup>10</sup>, à l'exception notable toutefois de la résistance, sont approximativement affines les unes des autres [POWERS ET BROWNYARD 1946-1947, COPELAND ET KANTRO 1960, BYFORS 1980, PARROTT ET AL. 1990, ASH ET AL. 1993]. Ce constat est important puisqu'il traduit l'égalité de l'ensemble des degrés d'avancement (à l'exception de celui relatif à la résistance<sup>11</sup>) ce qui permet de parler du degré d'avancement de l'hydratation du ciment.

Ulm et Coussy relient la fonction  $f(\xi)$  à l'affinité entre le ciment anhydre et l'eau, et la nomment  $\tilde{A}(\xi)$  [ULM ET COUSSY 1995]. On a utilisé cette notation dans la suite des présents travaux :

$$\frac{d\xi}{dt} = k(\theta) \cdot \tilde{A}(\xi) \quad (I.36)$$

Dans le cas d'un liant mixte (ciment + pouzzolane), on pourrait imaginer suivre l'ensemble des réactions d'hydratation et pouzzolaniques avec un degré d'avancement « global » associé à des fonctions  $k$  et  $\tilde{A}$  elles aussi « globales ». Toutefois, on verra au paragraphe 0 que les

<sup>10</sup> Voir § 1.2.1 du présent chapitre.

<sup>11</sup> Toutefois, plusieurs auteurs [POWERS ET BROWNYARD 1946, BYFORS 1980, PARRY-JONES 1989] ont constaté une relation affine entre  $f_c$  et  $\xi_c$  (degré d'avancement relatif à la quantité de ciment hydraté) au dessus d'une certaine valeur de  $\xi_c$  correspondant à la prise (de l'ordre de 0,1). En deçà,  $f_c$  est nulle.

deux types de réactions ont des sensibilités à la température très différentes, ce qui ne permet pas de considérer une unique fonction  $k$ . Comme on l'a fait dans le cas du ciment seul, on définit donc un degré d'avancement pour les réactions pouzzolaniques. On suivra alors les deux types de réactions avec deux degrés d'avancement –  $\xi_c$  et  $\xi_z$  – vérifiant chacun une équation différentielle du type de l'équation I.36.

Finalement, dans l'équation différentielle, la vitesse d'hydratation s'exprime comme le produit du terme «  $k$  » ne dépendant que de la température –  $k = k(\theta)$  – et du terme  $\tilde{A}(\xi)$ . Il est donc possible de découpler l'étude de l'influence de la température (analyse des variations de  $k$ ) du reste de l'étude de la cinétique qu'on peut alors mener en conditions isothermes.

### 1.3.1 Cinétique en conditions isothermes

#### Hydratation du ciment

Pour l'étude et la modélisation de la cinétique de l'hydratation du ciment en conditions isothermes, deux types d'approche sont proposés dans la littérature :

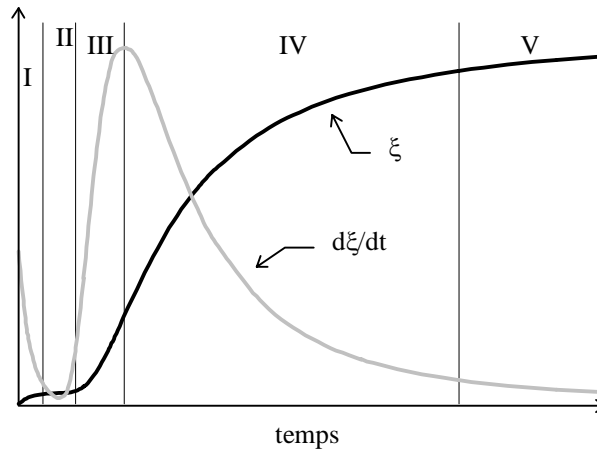
- approches « microscopiques » partant de lois (parfois empiriques) censées décrire les processus d'hydratation au niveau du grain de ciment pour essayer de remonter au niveau macroscopique,
- approches directement « macroscopiques » dans lesquelles les lois proposées sont des fonctions mathématiques, éventuellement empiriques, reproduisant de façon « satisfaisante » les courbes expérimentales.

Ces types de modélisations présentent un intérêt pour plusieurs raisons. L'application d'un modèle permet, par exemple, d'extrapoler un nuage de points expérimentaux pour en déduire une valeur correspondant à un temps très long voire infini (valeur théorique). Cela a également l'avantage de caractériser une courbe par un nombre réduit de paramètres. Dans une phase de modélisation, il suffit alors de modéliser correctement les paramètres en question.

La plupart des approches au niveau microscopique se basent sur une étude de la cinétique d'hydratation à l'échelle du grain de ciment. Certains auteurs prennent également en compte la granularité du ciment.

Dans l'hydratation de  $C_3S$ , plusieurs étapes sont considérées [MASSAZZA ET DIAMON 1992, SCRIVENER ET WIEKER 1992]. Les premiers hydrates forment, sur la surface des grains anhydres, une fine couche. Tant que cette couche ne constitue pas un frein à la migration de l'eau vers la surface anhydre ou des ions dissous vers l'extérieur du grain, la cinétique de l'hydratation est régie par les phénomènes de nucléation et de croissance des hydrates. Lorsque la couche d'hydrates déjà formés est trop épaisse, la cinétique est alors régie par les lois de la diffusion. Kondo et Ueda proposent une approche comparable en divisant l'hydratation en 5 phases (voir figure I.1) [KONDO ET UEDA 1968].





**Figure I.1.** Phases de l'hydratation d'un ciment (d'après [KONDO ET UEDA 1968])

Selon l'étape considérée, on peut modéliser la cinétique par des lois du type « Avrami-Erofeev » (pour le jeune âge) :

$$[-\ln(1 - \xi)]^{1/n} = k \cdot t \quad (\text{I.37})$$

ou du type « Jander » (pour les moyen et long termes) [KONDO ET UEDA 1968, SIERRA 1974, BEZJAK ET JELENIC 1980, BROWN ET AL. 1985, SINGH ET PRABHA SINGH 1992] :

$$[1 - (1 - \xi)^{1/3}]^n = \frac{k}{r} \cdot t \quad (\text{I.38})$$

où  $r$  est le rayon du grain de ciment considéré sphérique. Cette forme de loi s'applique également dans le cas de l'hydratation de  $C_2S$  [RILEM 1987] ou de  $C_4AF$  [FUKUHARA ET AL. 1981]. Pommersheim et Clifton proposent un modèle de cinétique d'hydratation d'un grain sphérique de ciment régie par une unique loi. Ce modèle est basé sur la diffusion de l'eau au travers de 3 couches d'hydrates déjà formés (hydrates internes, intermédiaires et externes) vers la partie anhydre du grain, puis sur celles des ions vers l'extérieur pour y précipiter [POMMERSHEIM ET CLIFTON 1979].

Par ailleurs, tous les grains de ciment n'ont pas une taille identique. A un instant donné, les plus petits grains peuvent être complètement hydratés alors que les plus gros ne le sont que très partiellement. La prise en compte de la granularité du ciment dans l'étude de la cinétique permet de se rapprocher de la réalité des conditions d'hydratation. Les paragraphes précédents donnent un exemple de loi de cinétique de la forme  $\xi(r,t)$ , basée sur une modélisation géométrique des grains de ciment par une sphère de rayon  $r$ . Le degré d'hydratation d'un ciment de granularité donnée, caractérisée par la fonction de répartition de tailles de grains  $W(r)$ , s'obtient en intégrant la fonction  $\xi(r,t)$  sur toute l'étendue granulaire :

$$\xi(t) = \int_0^\infty W(r) \cdot \xi(r,t) \cdot dr \quad (\text{I.39})$$

Knudsen a montré que, dans cette transformation, l'influence de la granularité du ciment est prépondérante devant le type de cinétique d'hydratation à l'échelle des grains [KNUDSEN 1980/1984]. Il choisit donc une fonction qui, si elle n'a pas de justification physique, modélise de façon satisfaisante la cinétique d'hydratation d'un grain :

$$\xi(r,t) = \exp\left(-r \cdot (k_i \cdot t)^{-1/i}\right) \quad (\text{I.40})$$

où  $i$  vaut 1 ou 2. Pour décrire la courbe granulaire du ciment Knudsen propose la loi de Rosin et Rammler :

$$W(r) = \frac{1}{r_0} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) \quad (I.41)$$

où  $r_0$  est une dimension caractéristique de la distribution granulaire. La précision de cette loi est satisfaisante pour des tailles de grains supérieures à 1  $\mu\text{m}$  environ, ce qui permet de décrire environ 95 % de la courbe granulaire des ciments actuels broyés de manière classique (broyeurs à barres). Le choix de ces lois s'explique par le fait qu'elles permettent une intégration analytique de l'équation (I.39). Knudsen obtient :

$$\xi(t) = \frac{1}{1 + \frac{r_0}{[k_i \cdot (t - t_0)]^{1/i}}} \quad (I.42)$$

formule valable pour des degrés d'avancement de l'hydratation supérieurs à 15 % (en raison des faibles capacités de la loi de Rosin et Rammler à bien décrire la partie fine du ciment). Si l'on note :

$$A = \frac{\xi}{1 - \xi} \quad (I.43)$$

on obtient :

$$\frac{(r_0 A)^i}{k_i} = t - t_0 \quad (I.44)$$

Knudsen a constaté qu'on trouvait  $i = 1$  (cinétique linéaire) plutôt dans le cas de ciments classiques et que  $i = 2$  (cinétique parabolique) s'appliquait plutôt dans le cas des ciments blancs. D'une façon générale, il propose de modéliser le développement de l'hydratation par une combinaison linéaire des deux cas ( $i = 1$  ou  $2$ ) :

$$\frac{r_0 A}{k_1} + \frac{(r_0 A)^2}{k_2} = t - t_0 \quad (I.45)$$

d'où l'on tire :

$$A = \frac{\Phi(t)}{r_0} \quad (I.46)$$

où

$$\Phi(t) = -\frac{k_2}{2k_1} + \sqrt{\left(\frac{k_2}{2k_1}\right)^2 + k_2 (t - t_0)} \quad (I.47)$$

et :

$$\xi(t) = \frac{1}{1 + \frac{r_0}{\Phi(t)}} \quad (I.48)$$

Bezjak a poursuivi la démarche de Knudsen mais en considérant des lois  $W(r)$  pertinentes sur une plus grande portion de la courbe granulaire et des lois  $\xi(r,t)$  lui permettant de faire le calcul intégral sous forme analytique [BEZJAK 1986]. Il obtient différentes formes mathématiques pour  $\xi(t)$  :

$$\xi(t) = \frac{1}{1 + \left( \frac{r_0}{\Phi(t)} \right)^n} \quad (I.49)$$

ou encore :

$$\xi(t) = 1 - \frac{1}{\left( 1 + \frac{\Phi(t)}{r_0} \right)^n} \quad (I.50)$$

ou enfin :

$$\xi(t) = \frac{1}{\left( 1 + \frac{r_0}{\Phi(t)} \right)^n} \quad (I.51)$$

Dans le cadre des approches au niveau macroscopiques, la modélisation concerne soit la fonction  $\tilde{A}(\xi)$  (voir équation (I.36)) soit directement le degré d'avancement en fonction du temps. Bernhardt anticipe le résultat de Knudsen présenté ci-dessus [BERNHARDT 1956] :

$$\xi(t) = \frac{1}{1 + \frac{1}{k \cdot (t - t_0)}} \quad (I.52)$$

D'autres se basent sur une fonction exponentielle [CARINO 1982, GUTTERIDGE ET DALZIEL 1990] :

$$\xi(t) = 1 - \exp[-k \cdot (t - t_0)^\beta] \quad (I.53)$$

ou [ROELFSTRA ET SALET 1994] :

$$\xi(t) = \exp \left[ - \left( \frac{t_1}{t} \right)^{1,2} \right] \quad (I.54)$$

voire [BYFORS 1980, JONASSON 1994] :

$$\xi(t) = \exp \left\{ - \lambda \left[ \ln \left( 1 + \frac{t}{t_1} \right) \right]^{-k_1} \right\} \quad (I.55)$$

Pour la fonction  $\tilde{A}(\xi)$ , on trouve [TRINH ZTFY ET AL. 1982] :

$$\tilde{A}(\xi) = A \cdot \xi^2 \cdot \exp(-B \cdot \xi^3) + C \cdot \xi \cdot \exp(-D \cdot \xi) \quad (I.56)$$

ou [DE SCHUTTER ET AL. 1992, DE SCHUTTER ET TAERWE 1995a] :

$$\tilde{A}(\xi) = A \cdot [\sin(\pi \cdot \xi)]^a \cdot \exp(-B \cdot \xi) \quad (I.57)$$

Toutefois, ces formes ne permettent pas de résoudre analytiquement l'équation différentielle de cinétique. Par ailleurs, plusieurs auteurs ont essayé de modéliser les courbes

macroscopiques  $\xi(t)$  directement par des lois ayant une signification à l'échelle des grains, ignorant ainsi le constat de Knudsen.

### Réactions pouzzolaniques

Les études sur la cinétique des réactions pouzzolaniques sont moins abondantes que celles concernant l'hydratation du ciment. Un exemple montre que, pour des valeurs de  $i$  de 1 ou de 1/2, la loi suivante s'applique relativement bien à la cinétique de la réaction silice - chaux [MEJLHEDE-JENSEN 1990] :

$$\xi_z(t) = \frac{1}{1 + \frac{1}{k \cdot (t - t_0)^i}} \quad (I.58)$$

### **1.3.2 Thermoactivation de l'hydratation**

On a vu qu'on peut décrire la cinétique des réactions d'hydratation ou pouzzolaniques par l'équation :

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = k(\theta) \cdot \tilde{A}(\xi) \quad (I.59)$$

où  $\xi$  est le degré d'avancement des réactions d'hydratation,  
 $k$  une fonction de la température.

En pratique, la valeur de  $k$  augmente avec la température : les réactions sont dites « thermoactivées ». Cette sensibilité à la température est constatée globalement sur le ciment mais varie d'une phase ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ) à l'autre. Gruszczinski, par exemple, n'observe pratiquement pas d'influence de la température entre 50 et 70 °C sur la cinétique de formation d'ettringite à partir de  $C_3A$  [GRUSCZSCINSKI ET AL. 1993]. Par ailleurs, la cinétique de mise en solution de la silice et de l'alumine dans la réaction pouzzolanique entre une cendre volante et de la chaux est manifestement très sensible à la température [FRAAY ET AL. 1989].

### Les fonctions $k(\theta)$

Plusieurs auteurs se sont attachés à décrire la fonctions  $k(\theta)$  dans le cas des réactions d'hydratation du ciment. Nurse a proposé l'expression [NURSE 1949] :

$$k = a \cdot \theta \quad (I.60)$$

où  $a$  est une constante,  
 $\theta$  la température du béton (°C).

Cela sous entend qu'en deçà de 0 °C les réactions d'hydratation s'arrêtent. Saul a suggéré de descendre cette température limite à -10 °C [SAUL 1951] :

$$k = a \cdot (\theta + 10) \quad (I.61)$$

C'est cette forme qui a été adoptée en Amérique du nord. Dès les années 50, la formule de Nurse-Saul fut critiquée, la relation entre  $k$  et  $\theta$  s'avérant clairement non linéaire. Rastrup, lui, a traduit la règle empirique qui dit que la vitesse de durcissement du béton double chaque fois que la température de cure augmente de 10 °C [RASTRUP 1954] :

$$k = a \cdot 2^{\theta/10} \quad (I.62)$$

Par la suite, Verbeck a constaté que l'équation d'Arrhénius, valable pour la plupart des réactions chimiques, pouvait également s'appliquer dans le cas de l'hydratation du ciment vue d'une façon globale [ARRHENIUS 1915, VERBECK 1960] :

$$\ln\left(\frac{\dot{\xi}}{\xi}\right) = -\frac{E}{R \cdot T} + \text{constante} \quad (\text{I.63})$$

soit :

$$k = a \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (\text{I.64})$$

où E est l'énergie d'activation apparente des réactions<sup>12</sup> (35-45 kJ/mol),  
 R la constante des gaz parfaits (8,31 J/mol/K),  
 T la température absolue du béton (K).

L'introduction d'un nouveau paramètre, l'énergie d'activation apparente du béton « E », permet de coller de plus près à la réalité de l'hydratation, la sensibilité de la vitesse d'hydratation à la température variant en effet d'un ciment à l'autre.

Depuis, des comparaisons des fonctions de Nurse, Saul, Rastrup et Arrhénius ont montré que cette dernière était la plus adaptée sur une gamme de température allant de -10 à +80 °C [FREIESLEBEN-HANSEN ET PEDERSEN 1977, CARINO 1982/1984]. Aujourd'hui, la fonction d'Arrhénius est la plus largement utilisée pour traduire la thermoactivation des réactions d'hydratation des mélanges à base de ciment [CHANVILLARD ET D'ALOÏA 1994, TORRENTI ET AL. 1995, ROUSSEL 1996].

La fonction d'Arrhénius permet également de traduire la sensibilité des réactions pouzzolaniques, en ce qui concerne tant les fumées de silice [MEJLHEDE-JENSEN 1990] que les cendres volantes [BRUNNSTRØM-JENSEN 1992].

#### Valeurs d'énergies d'activation

En remplaçant la fonction  $k(\theta)$  par la relation d'Arrhénius dans l'équation différentielle, et en intégrant dans la fonction  $\tilde{A}(\xi)$  la constante « a », l'équation de cinétique devient :

$$\dot{\xi} = \tilde{A}(\xi) \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (\text{I.65})$$

Si  $\xi_1(t)$  et  $\xi_2(t)$  sont les deux fonctions donnant le degré d'avancement d'un béton ayant subi deux histoires thermiques  $T_1(t)$  et  $T_2(t)$ , on a alors, pour un degré d'hydratation donné  $\xi_0$ , atteint respectivement aux temps  $t_1$  et  $t_2$  par le béton :

$$\frac{\dot{\xi}_2}{\dot{\xi}_1} = \exp\left\{-\frac{E}{R} \left[ \frac{1}{T_2(t_2)} - \frac{1}{T_1(t_1)} \right] \right\} \quad (\text{I.66})$$

d'où

$$E = R \cdot \left[ \frac{T_2(t_2) \cdot T_1(t_1)}{T_2(t_2) - T_1(t_1)} \cdot \ln\left(\frac{\dot{\xi}_2}{\dot{\xi}_1}\right) \right] \quad (\text{I.67})$$

<sup>12</sup> En réalité, la température agit de façon différente sur les cinétiques d'hydratation des différentes phases du ciment et sur celle de la réaction entre la chaux et les pouzzolanes s'il y en a [SCRIVENER ET WIEKER 1992]. Chacune de ces réactions a sa propre énergie d'activation, d'où le terme d'énergie d'activation apparente lorsque l'on globalise le phénomène en parlant de "l'hydratation du ciment". Par un abus de langage, on parle d'ailleurs en général de l'énergie d'activation du béton, du mortier ou du ciment.

Cela revient à calculer, dans un diagramme où l'on dispose les différents points d'abscisse  $1/(R \cdot T_i)$  et d'ordonnée  $-\ln(\dot{\xi}_i)$  correspondant aux deux histoires thermiques, la pente de la droite passant par ces deux points. On a en effet :

$$- \ln(\dot{\xi}) = - \ln[\tilde{A}(\xi)] + \frac{E}{R \cdot T} \quad (I.68)$$

On peut donc généraliser le calcul de E au cas où l'on possède plus de deux histoires thermiques différentes : on prendra alors la pente de la droite de régression du nuage de points dans le diagramme  $(1/(R \cdot T_i) ; -\ln(\dot{\xi}_i))$ .

Si maintenant les deux histoires thermiques précédentes sont isothermes, on peut déduire de l'équation différentielle :

$$\int_0^{\xi_0} \frac{d\xi}{\tilde{A}(\xi)} = \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T_1}\right) \cdot \int_0^{t_1} dt = \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T_2}\right) \cdot \int_0^{t_2} dt \quad (I.69)$$

d'où :

$$\frac{t_1}{t_2} = \exp\left[-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] \quad (I.70)$$

et :

$$E = R \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln\left(\frac{t_1}{t_2}\right) \quad (I.71)$$

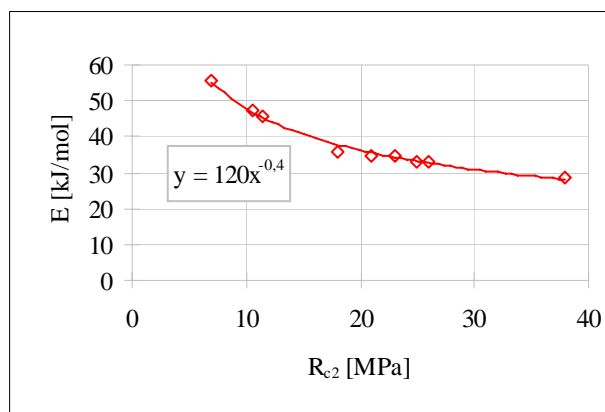
Comme précédemment, on peut généraliser ce calcul au cas de plusieurs histoires thermiques isothermes : l'énergie d'activation sera alors égale, pour une valeur donnée de  $\xi_0$ , à la pente de la droite de régression du nuage de points  $(1/(R \cdot T_i) ; \ln(t_i))$ .

Regourd et Gautier ont ainsi mesuré l'énergie d'activation de trois ciments de teneurs en  $C_3S$ ,  $C_3A$  et gypse différentes, ainsi que celle d'un ciment aux cendres [REGOURD ET GAUTIER 1980]. Carino ne constate aucune différence entre les énergies d'activation de deux mortiers de CPA, de rapports e/c de 0,43 et 0,56 respectivement, hydratés à des températures allant de 5,5 à 43 °C [CARINO 1984]. Il conclut à la non influence du rapport e/c sur l'énergie d'activation. Quelques valeurs recueillies dans la littérature sont donnés dans les tableaux I.1 (ciment seul) et I.2 (ciment + pouzzolane).

Bresson a constaté une corrélation entre l'énergie d'activation d'un ciment et sa classe vraie à deux jours [BRESSON 1980]. Cette corrélation est représentée sur la figure I.2. Une courbe de régression d'équation :

$$E = \frac{120}{R_{c2}^{0.4}} \quad (I.72)$$

modélise assez bien le nuage de points proposé par Bresson.



**Figure I.2.** Corrélation entre énergie d'activation et classe vraie d'un ciment à 2 jours (d'après [BRESSON 1980])

**Tableau I.1.** Valeurs d'énergie d'activation des réactions d'hydratation de ciments seuls

source	type mélange	type ciment	plage de températures	E kJ/mol	commentaires
[REGOURD ET GAUTIER 1980]	béton		20-80	46,5 42	CPA <sub>1</sub> : 73% C3S - 4% C <sub>3</sub> A CPA <sub>2</sub> : 62% C3S - 12% C3A
[ROY ET IDORN 1982]	béton	I/II	15-60	44,3	
[CARINO 1982]	mortier		5-43	41,3	
[CARINO 1984]	mortier	I	5,5-43	43,4	e/c 0,43-0,56
	"	"	12-32	43,7	e/c 0,55
	béton	"	"	40,8	"
[MA ET AL. 1994]			10-55	39	
[ROUSSEL 1996]	béton	I	20-40	45 / 37*	CPA <sub>1</sub>
			"	21 / 30	CPA <sub>2</sub> + adjuvant 1
			"	31 / 29	CPA <sub>2</sub> + adjuvant 2
			"	9 / 27	CPA <sub>2</sub> + adjuvant 3
[KOUAKOU ET AL. 1996]	mortier	I	semi-ad	43	essais semi-adiabatiques Langavant

\* période dormante / accélération

**Tableau I.2.** Valeurs d'énergie d'activation des réactions d'hydratation de liants mixtes ciment - pouzzolane

source	type mélange	type ciment	pouzzolane	plage de temp.	E kJ/mol	commentaires
[REGOURD ET GAUTIER 1980]	béton		cv	20-80	48	69% CPA1 (voir tableau I.1) + 29,5% CV + 0,5% gypse
[MA ET AL. 1994]			fs	10-55	30,4	92,5 % CPA + 7,5 % FS
			cv	"	26,7	83 % CPA + 17 % CV

L'énergie d'activation ne dépend, en principe, ni de la température ni du degré d'avancement des réactions d'hydratation. Dans le cas des réactions d'hydratation des ciments, on a vu que cette énergie d'activation n'est qu'une valeur globale, apparente. En pratique, on constate parfois qu'elle évolue au cours de l'hydratation (voir résultats [ROUSSEL 1996] dans le tableau I.1) ou avec la température.

Freiesleben-Hansen et Pedersen, au vu de résultats obtenus en laboratoires et dans l'industrie danoise, ont proposé une formule donnant une énergie d'activation forfaitaire tant que la température ne descend pas sous la barre des 20 °C. En deçà, ils proposent une

dépendance linéaire entre l'énergie d'activation et la température [FREIESLEBEN-HANSEN ET PEDERSEN 1977] :

$$\begin{aligned} \text{si } \theta \geq 20^\circ\text{C} & \quad E(\theta) = 33,5 \text{ (kJ/mol)} \\ \text{si } \theta < 20^\circ\text{C} & \quad E(\theta) = 33,5 + 1,47 \cdot (20 - \theta) \text{ (kJ/mol)} \end{aligned} \quad (\text{I.73})$$

Van Breugel, sur un grand nombre de résultats (ciments de type I à IV), a calé une fonction dépendant à la fois de la composition du ciment (teneur en  $\text{C}_3\text{S}$ ), de la température et du degré d'avancement des réactions [VAN BREUGEL 1991] :

$$E(\theta, \xi, \% \text{C}_3\text{S}) = 76 \cdot \xi \cdot e^{-\left[2,52 \cdot 10^{-11} (\% \text{C}_3\text{S})^{6,15} + 0,025 \cdot \theta^{\frac{3}{2}}\right]} + 0,33 \cdot (\% \text{C}_3\text{S}) + 30 \text{ (kJ/mol)} \quad (\text{I.74})$$

Kjellsen et al. ont mesuré une énergie d'activation à peu près constante (47 kJ/mol) pour des valeurs de  $\xi$  allant de 0,2 et 0,3 mais qui décroît très sensiblement au delà pour atteindre 10 kJ/mol lorsque  $\xi$  vaut 0,7 [KJELLSSEN ET DETWILER 1992]. Ce constat est, d'après eux, assez cohérent avec le fait que le processus d'hydratation est assez différent au cours de ces deux périodes : nucléation et germination pendant la période d'accélération (jusqu'à  $\xi \approx 0,3$ ) et diffusion au travers de la couche d'hydrates déjà formés pendant la décélération. Laplante a mesuré l'énergie d'activation apparente de deux bétons, ordinaire et à très hautes performances, à partir de valeurs de résistances en compression ( $\xi = f_c/f_{c28}$ ) [LAPLANTE 1993]. Jonasson propose une loi établie sur un échantillon représentatif de ciments suédois modernes (en kJ/mol) [JONASSON 1994] :

$$E(\theta) = 47,4 \cdot \left(\frac{30}{\theta + 10}\right)^{0,54} \quad (\text{I.75})$$

Roussel propose de prendre en compte 3 énergies d'activation différentes : une pour la période dormante, une pour la période d'accélération (jusqu'au maximum de la vitesse de réaction) et une pour la période de décélération [ROUSSEL 1996]. Il trouve en général des valeurs plus faibles pour la dernière période que pour la deuxième, en concordance avec le constat de Kjellsen et al., et des valeurs parfois très basses dans la période dormante. Par ailleurs, si la présence d'adjuvant a peu d'effet sur l'énergie d'activation pendant la période d'accélération, cela semble être le cas au contraire le cas dans la période dormante (voir tableau I.1).

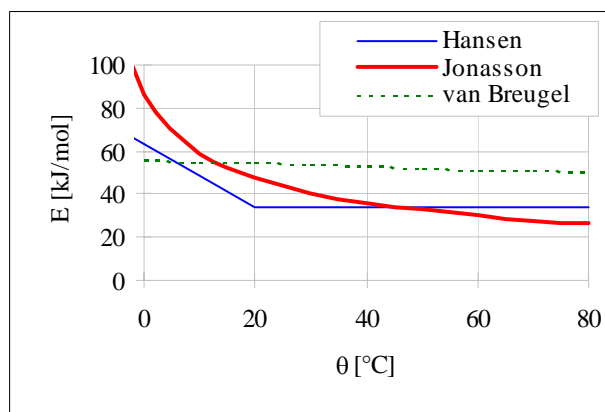
Les fonctions de Hansen, Jonasson et van Breugel<sup>13</sup> donnant l'énergie d'activation en fonction de la température sont comparées sur la figure I.3. La figure I.4 compare les valeurs données par van Breugel<sup>14</sup>, Kjellsen et Laplante en fonction du degré d'avancement des réactions. Au vu de la concordance des sources sur la question, il est probable que l'énergie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment diminue avec la température. Par contre, s'il est également assez clair que l'énergie d'activation peut varier avec l'avancement des réactions, la tendance de cette évolution est beaucoup moins nette.

En ce qui concerne les réactions pouzzolaniques, on constate que leurs cinétiques sont plus sensibles à une élévation de température que dans le cas des réaction d'hydratation du ciment [MAAGE 1986], ce qui est cohérent avec les valeurs d'énergies d'activation des réactions pouzzolaniques regroupées dans le tableau I.3.

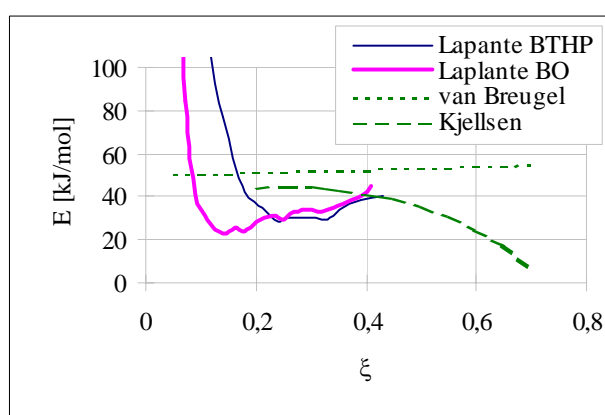
<sup>13</sup> Pour la fonction de van Breugel, on a pris 60 % de teneur du ciment en  $\text{C}_3\text{S}$  et un degré d'avancement de 0,7.

<sup>14</sup> Ici, on a pris la même teneur du ciment en  $\text{C}_3\text{S}$  et une température de 20 °C.





**Figure I.3.** Modèles d'évolution de l'énergie d'activation en fonction de  $\theta$  (d'après [FREIESLEBEN-HANSEN ET PEDERSEN 1977, VAN BREUGEL 1991, JONASSON 1994])



**Figure I.4.** Evolution de l'énergie d'activation en fonction de  $\xi$  (données expérimentales de [LAPLANTE 1993] et modèle de [VAN BREUGEL 1991])

**Tableau I.3.** Valeurs d'énergie d'activation des réactions pouzzolaniques

source	type mélange	pouzzolane	plage de température	E [kJ/mol]	commentaires
[MEJLHEDE-JENSEN 1990]	pâte chaux-pouzzolane	fs	35-40	84	calorimétrie isotherme
			20-40	83	mesure du retrait endogène
[BRUNNSTRØM-JENSEN 1992]	pâte chaux-pouzzolane	cv	20-40	75	mesure du retrait endogène

L'énergie d'activation varie donc du simple au double entre réactions d'hydratation du ciment et réactions pouzzolaniques, ce qui est considérable. Une élévation de température de 20 °C à 60 °C multiplierait par 8 environ la vitesse des réactions d'hydratation du ciment, alors que la vitesse des réactions pouzzolaniques serait multipliée par 60 !

#### Notion d'âge ou de temps équivalent

Le degré d'avancement est l'indicateur qui permet, comme son nom l'indique, de caractériser l'avancement des réactions d'hydratation. Toutefois, sa détermination est lourde. On a donc très tôt cherché d'autres indicateurs plus « légers ».

L'âge du béton n'était pas pertinent du fait de l'influence marquée de la température sur la cinétique de l'hydratation. Des indicateurs combinant temps et histoire thermique ont par contre très tôt vu le jour. Ce fut le cas de la « maturité » [SAUL 1951] :

$$M(t) = \int_0^t [\theta(\tau) + 10] \cdot d\tau \quad (I.76)$$

où  $M(t)$  est la maturité à l'instant  $t$  (en °C.h),  
 $\theta(\tau)$  l'histoire thermique du béton entre 0 et  $t$ , en degrés Celsius.

L'« âge (ou temps) équivalent » fut construit sur le même principe. Si  $t$  est le délai nécessaire pour parvenir à un degré d'avancement  $\xi$  sous une histoire thermique  $\theta(\tau)$ , le délai  $t_e$  nécessaire pour parvenir au même degré d'avancement  $\xi$  à une température constante de référence  $\theta_0$  se calcule comme suit [RASTRUP 1954]. D'après l'équation différentielle de cinétique, on a :

$$\frac{d\xi}{\tilde{A}(\xi)} = k(\theta) \cdot dt \quad (I.77)$$

d'où :

$$\int_0^{\xi} \frac{dx}{\tilde{A}(x)} = \int_0^t k[\theta(\tau)] \cdot d\tau = k(\theta_0) \cdot \int_0^{t_e} d\tau \quad (I.78)$$

et donc :

$$t_e = \int_0^t \frac{k[\theta(\tau)]}{k(\theta_0)} d\tau \quad (I.79)$$

Cet « âge équivalent à la température de référence  $\theta_0$  » dépend de la fonction  $k(\theta)$  et de la température de référence  $\theta_0$  (généralement prise égale à 20 °C). Si on calcule l'âge équivalent relatif à la fonction de Saul,  $k(\theta) = a \cdot (\theta + 10)$ , on a :

$$t_e = \int_0^t \frac{a \cdot [\theta(\tau) + 10]}{a \cdot (\theta_0 + 10)} d\tau = \frac{\int_0^t [\theta(\tau) + 10] \cdot d\tau}{(\theta_0 + 10)} = \frac{M(t)}{(\theta_0 + 10)} \quad (I.80)$$

La maturité proposée par Saul est finalement, à une constante près, égale à l'âge équivalent associé à la fonction  $k(\theta)$  correspondante.

La « qualité » des différents âges équivalents dépend évidemment de celle des fonctions  $k(\theta)$  auxquelles ils sont associés. Pour cette raison, l'âge équivalent le plus couramment utilisé est celui associé à la loi d'Arrhénius :

$$t_e = \int_0^t \exp \left[ -\frac{E}{R} \left( \frac{1}{273 + \theta(\tau)} - \frac{1}{273 + \theta_0} \right) \right] \cdot d\tau \quad (I.81)$$

### 1.3.3 Autres facteurs d'influence

Outre la présence d'adjuvant ayant des effets retardateurs ou accélérateurs, un certain nombre de facteurs ont une influence sur la cinétique des réaction d'hydratation<sup>15</sup>.

#### La présence de pouzzolanes

Les pouzzolanes peuvent avoir, sur la cinétique d'hydratation du ciment, des effets accélérateurs (fumée de silice) ou retardateurs (cendres volantes) [KURDOWSKI ET NOCUN-WCZELIK 1993, MASSAZZA ET DIAMON 1992]. Du fait de leur grande surface spécifique (en particulier pour les fumées de silice), les pouzzolane servent, en effet, de sites de nucléation et de germination aux hydrates du ciment. Cependant, la littérature contient un certains nombre d'exemples assez contradictoires sur le sujet : Buil et al. ont constaté l'augmentation du flux maximal de dégagement de chaleur en présence de fumée de silice [BUIL ET AL. 1984]. Schmelter a constaté le contraire [SCHMELTER 1995].

#### La composition du ciment

Byfors rappelle que la vitesse d'hydratation du ciment augmente lorsque les teneur en  $C_3S$ , en  $C_3A$ , en gypse, en alcalins ou la finesse du ciment augmentent. Dans le cas du gypse, il existe un optimum [BYFORS 1980].

#### Le rapport e/c

Jonasson trouve, en accord avec Taplin cité par Byfors, que la vitesse initiale d'hydratation du ciment est plus importante pour des valeurs faibles du rapport e/c que pour des valeurs plus élevées [JONASSON 1994]. C'est également le constat de Schmelter. Byfors considère cet effet comme négligeable.

#### L'humidité relative

Jonasson considère que l'humidité relative  $h$  à l'intérieur du béton est également un facteur d'influence sur la cinétique d'hydratation et propose de la prendre en compte en identifiant un facteur particulier dans l'équation différentielle :

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1(\theta) \cdot k_2(h) \cdot \tilde{A}(\xi) \quad (I.82)$$

où  $k_1(\theta)$  est donné par la relation d'Arrhénius, et avec :

$$k_2(h) = \frac{B}{1 + \left( \frac{1-h}{1-0,86} \right)^{2,5}} \quad (I.83)$$

où  $B$  est une constante,  
 $h$  l'humidité relative du béton.

## 1.4 Fin de l'hydratation

L'arrêt de l'hydratation peut se produire relativement tôt (après quelques mois) ou à des échéances très tardives (plusieurs dizaines d'années). Il est conditionné par la composition du béton et par son environnement.

Les degrés d'avancement  $\xi$  sont alors égaux à 1 et les variables  $P$  permettant de suivre l'hydratation ont atteint leur valeur finale  $P(\infty)$ . C'est en particulier le cas des degrés

<sup>15</sup> Cela se traduit par une modification de la fonction  $\tilde{A}(\xi)$  intervenant dans l'équation différentielle de cinétique.

d'hydratation et d'activité pouzzolanique pour lesquels on a cherché à voir, dans ce qui suit, s'il était possible d'estimer a priori les valeurs finales. On s'est dans un premier temps intéressé aux causes de l'arrêt de l'hydratation avant d'aborder l'aspect « prévision ».

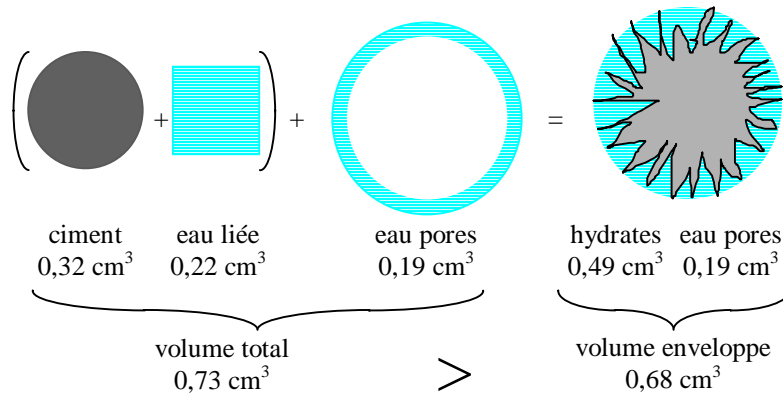
#### 1.4.1 Arrêt des réactions

##### Hydratation du ciment

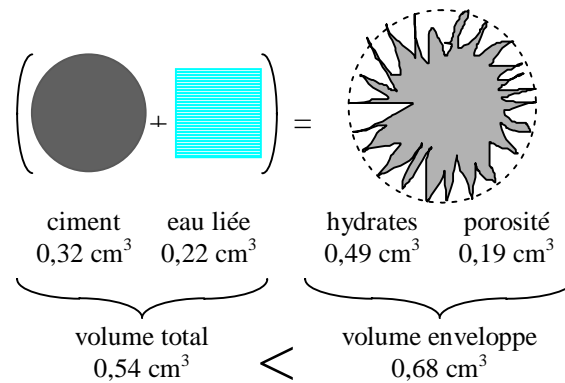
Le volume des produits de l'hydratation du ciment est inférieur de 10 % environ à la somme des volumes des réactifs (contraction Le Chatelier). Powers et Brownyard indiquent que l'eau liée a un volume massique d'environ  $0,75 \text{ cm}^3/\text{g}$  [POWERS ET BROWNYARD 1946-1947]. Ce résultat est cohérent avec l'estimation de Folliot et Buil pour qui la contraction Le Chatelier correspond à environ 25 % du volume de l'eau liée pendant l'hydratation [FOLLIOT ET BUIL 1982]. En effet, pour l'hydratation d'un gramme de ciment anhydre (volume massique :  $0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), environ 0,22 g d'eau est consommée. On a donc :

$$\begin{cases} V_{\text{réactifs}} = 0,32 + 0,22 \cdot 1,0 = 0,54 \text{ cm}^3 \\ V_{\text{produits}} = 0,32 + 0,22 \cdot 0,75 = 0,49 \text{ cm}^3 \end{cases} \Rightarrow \frac{\Delta V}{V} = \frac{0,49 - 0,54}{0,54} \approx -10 \% \quad (\text{I.84})$$

On retrouve bien la contraction Le Chatelier de 10 % du volume des réactifs. Par ailleurs, Powers et Brownyard attribuent une porosité propre d'environ 28 % aux hydrates [POWERS ET BROWNYARD 1946] (26 % d'après Folliot et Buil). Le volume enveloppe des hydrates vaut donc :  $0,49 / (1 - 0,28) = 0,69 \text{ cm}^3/(\text{g de ciment anhydre})$ . Si les pores des C-S-H restent saturés, le bilan volumique reste négatif (voir figure I.5). C'est seulement dans le cas où les pores des C-S-H s'assèchent que le bilan volumique "enveloppe" devient positif (le volume enveloppe des produits ne varie pas alors que l'eau des pores disparaît des réactifs, voir figure I.6).



**Figure I.5.** Bilan volumique négatif de l'hydratation d'un gramme de ciment (pores saturés)



**Figure I.6.** Bilan volumique positif de l'hydratation d'un gramme de ciment (pores asséchés)

Or les pores des hydrates ne commencent à s'assécher qu'en dessous d'une humidité relative d'environ 70 %. Dans les bétons ordinaires, en conditions scellées, l'humidité relative ne descend jamais à des valeurs aussi basses. Pour les BHP, Baroghel-Bouny a mesuré des valeurs minimales de cet ordre de grandeur (68 %) [BAROGHEL-BOUNY 1994]. On peut donc supposer que les pores des hydrates ne s'assèchent jamais en conditions scellées. Le bilan volumique est donc nécessairement négatif. La seule possibilité pour que l'espace des pores soit comblé est que de l'eau soit apportée depuis l'extérieur. Et dans la grande majorité des cas, les structures en bétons ne subissant pas a priori de cure sous eau, et la vitesse de diffusion de l'eau ferait que seule une petite épaisseur en peau du béton serait dans ce cas concernée. Ce n'est donc pas par manque d'espace que les réactions d'hydratation s'arrêtent mais plutôt par consommation totale de l'un des réactifs.

On a calculé au paragraphe 1.1 les consommations d'eau au cours des réactions d'hydratation des phases du ciment (déduites, entre autres, des données de Powers et Brownnyard) ce qui permet de prévoir la consommation d'eau totale pour l'hydratation complète d'un gramme de ciment "moyen"<sup>16</sup> (voir tableau I.4).

**Tableau I.4.** Eau liée dans les réactions d'hydratation en g/(g de liant hydraté)

	Chimiquement	Physiquement	Total
C <sub>3</sub> S	0,19	0,23	0,42
C <sub>2</sub> S	0,15	0,30	0,45
C <sub>3</sub> A	0,67	≈ 0	0,67
C <sub>4</sub> AF	0,45	≈ 0	0,45
ciment moyen	0,22	0,21	0,43

Si le rapport e/c du béton est inférieur à 0,43, les réactions devraient donc s'arrêter faute d'eau. Dans le cas contraire, c'est le ciment qui fera défaut.

#### Activité des pouzzolanes

De Larrard a montré que la participation de la fumée de silice à la résistance d'un béton croît linéairement pour des valeurs de fs/c variant de 0 à 0,2 environ [DE LARRARD 1990]. Au-delà de cette valeur, l'apport de la fumée de silice est pratiquement nul. Il en déduit qu'au-delà cette valeur la silice ne joue plus qu'un rôle granulaire, toute la chaux produite pendant l'hydratation des silicates du ciment ayant été consommée. Massazza et Diamon vont dans le

<sup>16</sup> Voir note n° 4

même sens en affirmant que pour un  $s/c$  inférieur à 15 %, la fumée de silice est consommée en totalité par la chaux [MASSAZZA ET DIAMON 1992]. En fait, la chaux qui est un des réactifs de la réaction pouzzolanique silice-chaux est elle-même le produit de l'hydratation du ciment et dépend donc de l'avancement de l'hydratation du ciment. Helsing-Atlassi donne la quantité maximale de silice pouvant réagir avec la chaux du ciment [HELSING-ATLASSI 1993/1995] :

$$S_{\max} / c = \frac{\alpha_c \cdot (CH / c_h)}{(C/S)_{C-S-H} \cdot 74} 60 \quad (I.85)$$

où  $\alpha_c$  est le degré d'hydratation du ciment,  
 $(CH/c_h)$  la quantité de chaux produite par quantité de ciment hydraté,  
 $(C/S)_{C-S-H}$  le rapport molaire de la chaux et de la silice des C-S-H formés,  
 74 et 60 sont les masses molaires respectives de la chaux (CH) et de la silice (S).

Cet auteur propose<sup>17</sup> :  $(C/S)_{C-S-H} = 1,15$ . La quantité de chaux produite par gramme de ciment hydraté dépend en fait des proportions des silicates<sup>18</sup> :

$$CH / c_h = 0,42 \cdot \varphi_{C_3S} + 0,13 \cdot \varphi_{C_2S} \quad (I.86)$$

où  $\varphi_{C_3S}$  et  $\varphi_{C_2S}$  sont les teneurs du ciment en  $C_3S$  et  $C_2S$  respectivement.

Pour un ciment moyen, cela donne :  $CH/c_h = 0,3$  g/g. Et pour un degré d'hydratation final du ciment  $\alpha_c = 0,8$ , on obtient  $S_{\max}/c = 0,17$ , ce qui équivaut, pour une fumée de silice contenant 90 % de silice pure, à :  $z_{fs,\max}/c = 0,19$ . Cette valeur est comparable à celles données par de Larrard, et Massazza et Diamon. Pour un rapport  $z_{fs}/c$  supérieur à cette valeur, la réaction pouzzolanique s'arrêtera par manque de chaux. Pour des valeurs plus petites, c'est la silice qui sera entièrement consommée.

Nous n'avons pas trouvé, dans la littérature, d'approche similaire concernant l'alumine des cendres volantes. Par contre, dans une pâte ciment - cendre volante, de rapports  $e/c = 0,33$  et  $cv/c = 0,25$ , Mortureux et al. ont observé une consommation, au bout de 6 mois, de 45 % de la chaux produite par le témoin. A un an, cette valeur atteignait 65 % [MORTUREUX ET AL. 1980]. Cela correspond à une consommation de 0,6 g de chaux par gramme de cendre volante en se basant sur les données des paragraphes précédents. Cette valeur est un peu plus faible mais probablement plus réaliste – car mesurée – que celle proposée au paragraphe 0 (1,0 g/g). Cette dernière est donc à considérer avec précaution.

## 1.4.2 Valeurs finales des degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique

### Hydratation du ciment

D'après tout ce qui précède, le rapport  $e/c$  semble être le paramètre le plus influant sur la valeur finale du degré d'hydratation du ciment. De leurs données relatives à la consommation d'eau dans les réactions d'hydratation, Powers et Brownyard ont tiré un degré d'hydratation théorique prévisible [POWERS ET BROWNYARD 1946-1947] :

$$\text{- si } e/c < 0,43 \quad \alpha_c(\infty) = \frac{e/c}{0,43} \quad (I.87)$$

$$\text{- si } e/c > 0,43 \quad \alpha_c(\infty) = 1 \quad (I.88)$$

<sup>17</sup> Voir § 1.1.

<sup>18</sup> Idem.

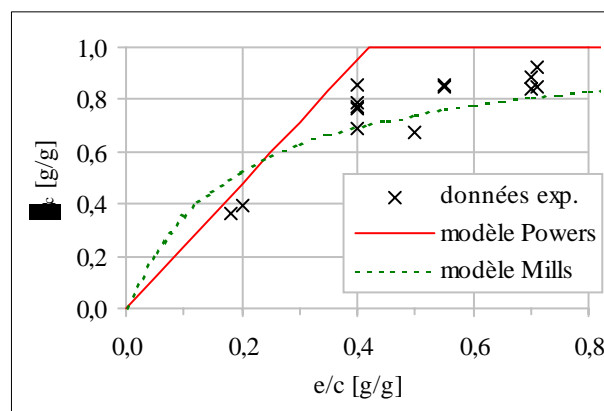
Ce modèle est en accord avec les valeurs du tableau I.4. Mills, de son côté, a proposé un modèle phénoménologique [MILLS 1966] :

$$\alpha_c(\infty) = \frac{1,031 \cdot e / c}{0,194 + e / c} \quad (\text{I.89})$$

D'autres modèles, qui procèdent par intégration après discrétisation du temps, permettent de calculer le degré d'hydratation en fonction du temps, et d'obtenir, pour un temps théorique infini, un degré d'hydratation final. Ils tiennent compte de la granularité du ciment [VAN BREUGEL 1991, KISHI ET MAEKAWA 1993] et parfois également de la distribution spatiale des phases à l'intérieur des grains de ciment [BENTZ ET AL. 1993, BENTZ 1995]. Certains ne concernent pour l'instant que l'hydratation de  $C_3S$  [TZSCHICHHOLZ ET AL. 1996].

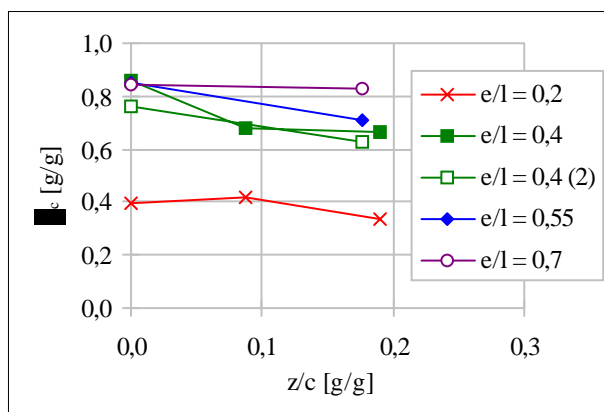
Par ailleurs, la littérature propose plusieurs références donnant le degré d'hydratation mesuré sur des pâtes de ciment de rapports  $e/c$  différents après de longues périodes d'hydratation (de 2 mois à 3 ans selon les auteurs) [HJORTH ET AL. 1988, PARRY-JONES ET AL. 1988, PARROTT ET AL. 1990, JUSTNES ET AL. 1992a/1992b, ASH ET AL. 1993, LU ET AL. 1993]. Ces valeurs expérimentales et les modèles de Powers et Brownyard et de Mills sont comparés sur la figure I.7. Si le modèle de Powers et Brownyard a tendance à surestimer les valeurs expérimentales, celui de Mills, au contraire, les sous-estime presque systématiquement.

La fumée de silice, comme le rapport  $e/c$  mais dans une moindre mesure, conditionne la valeur finale du degré d'hydratation du ciment. Comme le montre la figure I.8, ce dernier est plus faible en présence qu'en l'absence de fumée de silice [JUSTNES ET AL. 1992a/1992b]. Et il est d'autant plus faible, pour une valeur donnée du rapport  $e/c$ , que le rapport  $z/c$  est plus grand<sup>19</sup>.



**Figure I.7.** Valeurs finales modélisées et valeurs expérimentales à long terme du degré d'hydratation du ciment en fonction du rapport  $e/c$  (diverses sources)

<sup>19</sup> Sur la figure I.8, le rapport eau sur liant reste constant. Plus il y a de fumée de silice, plus le rapport eau sur ciment est donc important, ce qui a tendance à augmenter l'hydratation. Or on observe une diminution ce qui montre bien l'effet réducteur de la fumée de silice sur le degré d'hydratation du ciment.



**Figure I.8.** Réduction du degré d'hydratation du ciment lorsque le taux de substitution du ciment par la fumée de silice augmente pour différents rapports  $e/l$  (d'après [JUSTNES ET AL. 1992a/1992b])

Aucun résultat relatif à des bétons de cendres n'a été trouvé. Il en est de même pour d'éventuels modèles prenant en compte l'influence de pouzzolanes sur la valeur finale du degré d'hydratation du ciment.

Certaines sources évoquent également l'histoire thermique subie par le béton comme paramètre influant sur la valeur finale du degré d'hydratation du ciment<sup>20</sup>. D'après Brunauer et Kantro, trois pâtes de  $C_3S$ , conservées à 5, 25 et 50°C se sont toutes hydratées à 100%, les pâtes de  $C_2S$  conservées aux mêmes températures se sont d'autant moins hydratées que la température était plus haute [BRUNAUER ET KANTRO 1964]. Ils attribuent cela à un changement probable de la composition des C-S-H formés. Regourd et Gautier ont observé une diminution de la chaleur dégagée pendant l'hydratation du ciment lorsque la température de conservation augmente : 5 % de moins à 60 °C qu'à 20°C, cette différence s'élevant à 10% à 80 °C et attribuent cette baisse à un moindre degré d'hydratation de  $C_3S$  [REGOURD ET GAUTIER 1980].

#### Activité des pouzzolanes

Justnes et al. ont mesuré le degré d'activité pouzzolanique de la fumée de silice dans des pâtes de ciment [JUSTNES ET AL. 1992a/1992b]. Pour des rapports  $e/(c+z)$  de 0,4 et plus, et pour des taux de substitution du ciment par la fumée de silice de 8 et 16 %, celui-ci s'élevait à 100 %. Pour un rapport  $e/(c+z)$  de 0,2, et pour les mêmes taux de substitution, le degré d'activité de la fumée de silice tombe à 0,8-0,9.

L'analyse présentée par Helsing-Atlassi<sup>21</sup> permet de calculer la quantité maximale de silice par gramme de ciment susceptible d'intervenir dans une réaction pouzzolanique, et donc la valeur finale du degré d'activité de la pouzzolane. On peut imaginer étendre ce raisonnement au cas de la réaction cendre volante - chaux.

## 2. ASPECTS THERMIQUES DE L'HYDRATATION

Dans la première partie de cette étude bibliographique, on a vu l'hydratation essentiellement sous l'angle « chimique ». On voit maintenant les aspects « thermiques » de l'hydratation.

<sup>20</sup> L'influence de la température sur la valeur finale de la résistance est évoquée au § 3 du présent chapitre.

<sup>21</sup> Voir § 1.1.2 du présent chapitre.



On a évoqué dans l'introduction le caractère fortement exothermique des réactions d'hydratation qui peut se traduire par une importante élévation de température du béton en cours de prise. On a également évoqué les risques de fissuration qui en découlent. L'élévation de température d'un béton à un instant  $t$  se calcule comme suit :

$$\Delta\theta = \int_0^t d\theta = \int_0^t \frac{\delta Q}{C^{th}} \quad (I.90)$$

où  $\theta$  est l'élévation de température du béton entre la gâchée du béton et l'instant  $t$  considéré,

$\frac{\delta Q}{C^{th}}$  la chaleur reçue par l'éprouvette entre les instants  $t$  et  $t + dt$ ,  
la capacité thermique du béton.

La chaleur intervenant dans ce calcul de l'élévation de température est la somme algébrique des chaleurs produite au cours des réactions d'hydratation (positive), reçue du milieu ambiant (positive) ou fournie à ce milieu (négative).

Dans cette partie, on s'est attaché à étudier les aspects qui concernent directement le béton : l'exothermie des réactions d'hydratation et la capacité thermique du béton.

## 2.1 Exothermie des réactions

La majeure partie de la chaleur produite au cours de l'hydratation est d'origine chimique, conséquence de l'écart entre les enthalpies de formation de l'ensemble des produits de la réaction et celles des réactifs. Dans une réaction du type :



la chaleur d'origine chimique qui se dégage s'exprime comme suit :

$$Q^{chim} = c \cdot (-\Delta H_C^0) + d \cdot (-\Delta H_D^0) - a \cdot (-\Delta H_A^0) - b \cdot (-\Delta H_B^0) \quad (I.92)$$

où  $Q^{chim}$  est la chaleur d'origine chimique dégagée par la réaction de  $a$  moles de  $A$  et  $b$  moles de  $B$  (en J),

$a, b, c, d$  sont les quantités de réactifs et de produits intervenant dans la réaction (en mol),

$\Delta H_i^0$  les enthalpies de formation des réactifs et des produits (en J/mol).

Le reste de la chaleur dégagée est d'origine physique. En effet, les C-S-H représentent une grande partie des hydrates des silicates de calcium du ciment et des pouzzolanes et ont une surface spécifique de 200000 m<sup>2</sup>/kg (à comparer à 350 m<sup>2</sup>/kg pour le ciment). Ils adsorbent donc une grande quantité de molécules d'eau. Or ce phénomène est exothermique : 550 à 600 J/(g d'eau adsorbée) [POWERS ET BROWNYARD 1946-1947, COPELAND ET KANTRO 1964, BAROGHEL-BOUNY 1994]. La somme des chaleurs dégagées par ces deux phénomènes représente ce qu'on appelle la chaleur d'hydratation du (ou des) liants.

L'objectif de cette partie est d'explorer les moyens actuellement disponibles pour prévoir les chaleurs d'hydratation des liants entrant dans la composition d'un béton.

### 2.1.1 Les réactions d'hydratation du ciment

La chaleur massique d'hydratation du ciment, exprimée en joules par gramme (J/g), est définie comme la quantité de chaleur dégagée par l'hydratation complète d'un gramme de ciment. Son ordre de grandeur est de quelques centaines de joules par gramme (350-500 J/g, qui peut

descendre à 250-300 J/g pour les ciments à faible chaleur d'hydratation). Pour un ciment ordinaire, 75 à 80 % de cette chaleur est d'origine chimique, le reste étant dû, comme on vient de le voir, aux phénomènes d'adsorption d'eau par les C-S-H.

Nota Bene :

Il n'existe pas, à proprement parler, de méthode de mesure de la chaleur massique d'hydratation des ciments. En France, la norme NF P 15-436 [AFNOR 1988] permet de mesurer "la chaleur d'hydratation des ciments par calorimétrie semi-adiabatique (dite méthode du calorimètre de Langavant)". Mais cette méthode consiste uniquement à mesurer la quantité de chaleur dégagée, pendant les premiers jours suivant le gâchage, par un mortier normal placé en conditions semi-adiabatiques. Ne connaissant pas, en fin d'essai, la quantité de ciment s'étant hydraté, on ne peut pas en déduire la chaleur massique d'hydratation du ciment. La notoriété de cette méthode a néanmoins entretenu une certaine ambiguïté quant à la nature de la grandeur mesurée, une partie des utilisateurs assimilant, à tort, cette dernière à la chaleur massique d'hydratation du ciment. En réalité, cet essai est surtout utile pour vérifier la possibilité d'emploi d'un béton dans un ouvrage précontraint pour lequel on impose une valeur maximale de la chaleur d'hydratation du ciment à 12 heures (230 J/g [AFNOR 1991]).

Si l'on connaît les chaleurs massiques d'hydratation des phases, ainsi que leurs proportions respectives dans le ciment, on peut calculer la chaleur dégagée par l'hydratation totale de l'ensemble des phases :

$$q_c = \sum (\varphi_i \cdot q_i) \quad (I.93)$$

où  $q_c$  est la chaleur massique d'hydratation du ciment (en J/g),  
 $q_i$  celle de la phase  $i$  (en J/g),  
 $\varphi_i$  la proportion massique de la phase  $i$  dans le ciment (en g/g).

Cela suppose que les éventuelles interactions entre les phases en cours d'hydratation ne modifient pas la chaleur totale dégagée.

On peut, grâce à la formule de Bogue [DELOYE 1991], calculer la composition en phases du ciment à partir de sa composition chimique (en oxydes), disponible auprès des fabricants de ciment. Taylor a constaté que l'application de cette formule ne donne pas toujours des résultats quantitativement fiables (sur les teneurs en silicates en particulier). Il attribue ces écarts au fait que les phases principales du ciment n'ont pas exactement les stœchiométries qu'on leur attribue classiquement. Il propose une méthode prenant en compte des compositions plus conformes à la réalité<sup>22</sup> [TAYLOR 1989]. Les résultats des deux méthodes de calculs ont été comparés à des mesures effectuées par DRX. La méthode de Taylor donne effectivement dans la majorité des cas une estimation légèrement meilleure que celle donnée par le calcul de Bogue, mais au prix d'un calcul largement plus lourd.

De nombreux auteurs se sont penchés sur la détermination des chaleurs massiques d'hydratation des phases du ciment. Deux approches sont utilisées : mesures directes pour chacune des phases prise séparément (voir tableau I.5) ou obtention de l'ensemble des chaleurs massiques par régression linéaire à partir de l'analyse d'un grand nombre de mesures de chaleurs d'hydratation de pâtes de ciments de compositions variées (voir tableau I.6). Dans ce dernier cas, la composition des ciments est estimée par application de la formule de Bogue. La méthode calorimétrique employée est, dans tous les cas, la chaleur de dissolution.

<sup>22</sup> Les méthodes de Bogue et de Taylor sont décrites en annexe B.

**Tableau I.5.** Chaleurs massiques d'hydratation des phases du ciment par mesure directe (en J/g)

Source	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A			C <sub>4</sub> AF
			a	b	c	d
[THORVALDSON ET AL. 1930]					896	
[LERCH ET BOGUE 1934]	502	260	1421		867	419
[BRISI 1954]	523	264				398
[LEA 1970]			≈ 1600	≈ 1100		
[FUKUHARA ET AL. 1981]						724

<sup>a</sup> hydratation en ettringite ; <sup>b</sup> en monosulfoaluminate; <sup>c</sup> en C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>; <sup>d</sup> en TS(A,F) ; <sup>e</sup> en C<sub>3</sub>(A,F)H<sub>6</sub>

**Tableau I.6.** Chaleurs massiques d'hydratation des phases du ciment par régression linéaire (en J/g)

Source	échéance	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
[WOODS ET AL. 1932]	1 an	570	259	837	126
[VERBECK ET FOSTER 1950, VERBECK 1960]	13 ans	511	247	1356	427

Les valeurs mesurées directement sont assez cohérentes d'une source à l'autre. C'est également le cas de celles obtenues par régression pour C<sub>3</sub>S et C<sub>2</sub>S. Par contre, les valeurs de Woods et al. pour les aluminates sont sensiblement plus faibles que celle mesurées directement. Celles données par Verbeck et Foster correspondraient à celles mesurées directement dans l'hypothèse où le C<sub>3</sub>A s'hydraterait en AFt et AFm et où le C<sub>4</sub>AF le ferait plutôt en C<sub>3</sub>(A,F)H<sub>6</sub> (on a vu, cependant au paragraphe 1.1.1 que, sous réserve de la présence résiduelle de sulfates, le C<sub>4</sub>AF peut également s'hydrater en AFt ou AFm).

Une autre méthode pourrait permettre d'évaluer la chaleur massique d'hydratation des phases du ciment. Elle consisterait à exploiter les valeurs d'enthalpie de formation des réactifs et produits des différentes réactions d'hydratation des phases (voir, par exemple, [BABUSHKIN ET AL. 1985]).

Rappelons cependant que les réactions d'hydratation des différentes phases dépendent de l'environnement chimique dans lequel l'hydratation s'effectue. Les mesures sur phases isolées ne sont donc pas a priori les plus pertinentes pour estimer le comportement de ces phases dans l'hydratation du ciment. Toutefois, au vu des résultats précédents, les deux démarches – étude sur phases isolées ou sur ciment – semblent conduire à des résultats comparables, ce qui valide a posteriori la première de ces démarches.

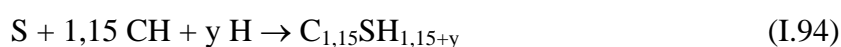
### 2.1.2 Les réactions pouzzolaniques

Les valeurs des chaleurs massiques de réactions des pouzzolanes avec de la chaux sont, de façon générale, peu étudiées dans la littérature.

#### La réaction chaux<sup>23</sup> - fumée de silice

La chaleur de réaction de la fumée de silice avec la chaux peut se mesurer au cours d'un essai calorimétrique sur un tel mélange en milieu aqueux (chaux et eau en excès). Cirilli a mesuré une chaleur de 816 J/(g de CaO ayant réagi) (cité par [BRISI 1954]).

Dans l'hypothèse de la stœchiométrie vue au § 1.1.2 :



<sup>23</sup> Le terme de *chaux* est utilisé ici pour décrire, par un abus de langage, l'hydroxyde de calcium Ca(OH)<sub>2</sub>.

on obtient une chaleur de réaction de 876 J/(g de silice ayant réagi). De son côté, Mejlhede-Jensen a obtenu, par des considérations thermochimiques, une valeur d'environ 800 J/(g de silice ayant réagi) [MEJLHEDE-JENSEN 1990].

Bien que n'ayant pas exactement mesuré la chaleur dégagée au cours de la réaction pouzzolanique, plusieurs auteurs font état de résultats calorimétriques comparatifs sur des bétons avec et sans fumée de silice [MELAND 1983, HUANG ET FELDMAN 1985, HELLAND 1987, MAAGE 1986, SMEPLASS ET MAAGE 1992, TACHIBANA ET AL. 1992, SANCHEZ DE ROJAS ET FRIAS 1995, SCHMELTER 1995]. Toutefois, lors du procédé de remplacement du ciment par une pouzzolane, souvent à rapport eau sur liant constant, l'évolution de la chaleur dégagée rapportée à la masse de liant est en fait le résultat de la superposition de plusieurs évolutions qui ne "jouent" pas forcément dans le même sens : diminution de la quantité de ciment ; augmentation en conséquence du rapport e/c et donc du degré d'hydratation du ciment ; diminution de la quantité de ciment hydraté (l'augmentation du degré d'hydratation du ciment ne compense pas la diminution de la quantité de ciment) et donc de chaux produite. Il est alors difficile de se faire une idée, même qualitative, sur la participation de la fumée de silice à la production de chaleur et, a fortiori, sur la chaleur massique de réaction de la pouzzolane.

#### Les réactions chaux - cendre volante

L'emploi de cendres volantes en substitution du ciment dans les bétons est connu pour diminuer la chaleur dégagée pendant l'hydratation [ACI 1987b]. Toutefois, peu d'auteurs ont véritablement mesuré la chaleur massique de réaction des cendres volantes avec de la chaux. En se basant sur la valeur relative à la fumée de silice donnée par Mejlhede-Jensen, Brunnstrøm-Jensen a estimé cette valeur à environ 400 J/(g de cendre ayant réagi) pour une cendre contenant 60 % de silice dont 85 % est réactive, [BRUNNSTRØM-JENSEN 1992]. Kishi et Maekawa [KISHI ET MAEKAWA 1993] font état d'une valeur de 210 J/(g de cendre), obtenue par analyse de résultats d'essais de calorimétrie adiabatique, sans préciser sur quel type de mélange les essais ont été effectués. Carles-Gibergues et Delsol [CARLES-GIBERGUES ET DELSOL 1994] ont mesuré la chaleur dégagée dans un mélange de cendre volante silico-alumineuse avec de la chaux dans des proportions massiques cendres/chaux de 4/1. Ils ont obtenu 17 J/(g de cendre) au bout de 3 jours, mais faute de connaître la quantité de cendre ayant réagi à cette échéance, il n'est pas possible d'en déduire la chaleur de réaction de la cendre.

Par ailleurs, comme dans le cas de la fumée de silice, des auteurs ont comparé les chaleurs dégagées dans des bétons contenant de la cendre volante en substitution ou en ajout du ciment [MELAND 1983, MAAGE 1986, TOKYAY 1988, SANCHEZ DE ROJAS ET AL. 1993]. Pour les mêmes raisons que ci-dessus, il est difficile de tirer de ces essais des renseignements relatifs à la chaleur massique de réaction des cendres.

## **2.2 Capacité thermique du béton**

Soit  $dQ$  la quantité de chaleur que l'on doit fournir à un système pour provoquer son échauffement d'une température  $\theta$  à une température voisine  $\theta+d\theta$ . La capacité thermique<sup>24</sup>  $C^{\text{th}}$  du système se définit comme le rapport entre la quantité de chaleur fournie et l'élévation de température qui en découle [DIOT 1992] :

$$C^{\text{th}} = \frac{dQ}{d\theta} \quad (\text{I.95})$$

<sup>24</sup> Cette grandeur a également été désignée sous les termes « chaleur spécifique », « capacité calorifique », « masse calorifique » ou « équivalent en eau ». L'appellation « capacité thermique » est celle adoptée dans la normalisation française.

La valeur de la capacité thermique d'un corps est donc égale à la quantité de chaleur nécessaire pour en élever la température de 1 degré Kelvin (ou Celsius). Son unité<sup>25</sup> est le J/K. La capacité thermique massique s'exprime en J/K/kg. Pour les bétons et mortiers, l'ordre de grandeur étant de 1000 J/K/kg (840 à 1170 [NEVILLE 1973]), on l'exprime généralement en J/K/g.

Si l'on connaît la composition d'un béton, ainsi que les capacités thermiques massiques de ses constituants, on peut en évaluer la capacité thermique :

$$C^{th} = \sum m_i c_i^{th} \quad (I.96)$$

Les capacités thermiques massiques des différents constituants du béton variant de 0,7-0,9 J/°C/g pour les constituants solides à 4,18 J/°C/g pour l'eau (voir tableau I.7), la capacité thermique massique du béton dépend donc avant tout de sa teneur en eau [WHITING ET AL. 1978, MORABITO 1989, HAMFLER ET AL. 1992].

**Tableau I.7.** Capacités thermiques massiques des constituants d'un béton (en J/°C/g) [TECHNIQUES 1972, AFNOR 1988, HAMFLER ET AL. 1992, SMEPLASS ET MAAGE 1992, JOLICOEUR ET AL. 1994]

Constituants		$c^{th}$
Ciment		0,75-0,80
Fumée de silice		0,75
Eau		3,76 <sup>26</sup> -4,18
Granulats :	Quartz	0,75
	Calcite, Granit, Grès	0,85

### 2.2.1 Influence de l'avancement des réactions d'hydratation

Au cours des réactions d'hydratation, des constituants du béton vont réagir pour former de nouveaux produits. En particulier, l'eau se retrouve liée dans les hydrates. Ces transformations vont se traduire par une diminution, constatée expérimentalement [FREIESLEBEN-HANSEN ET AL. 1982, BASTIAN ET KHELIDJ 1994, DE SCHUTTER ET TAERWE 1995b], de la capacité thermique du béton. Cette diminution est de l'ordre de 5 à 10 % pour des bétons. Elle peut atteindre 15 %, voire plus, pour des pâtes.

Certains auteurs prennent en compte cette diminution dans le calcul de la capacité thermique du béton en introduisant un terme correctif dépendant du degré d'avancement des réactions [TRINH ZTFY ET AL. 1982, DE SCHUTTER ET TAERWE 1995] :

$$C^{th} = C_0^{th} - \xi \cdot (C_0^{th} - C_\infty^{th}) \quad (I.97)$$

D'autres en tiennent compte plutôt en fonction du degré d'hydratation du ciment ([HAMFLER ET AL. 1992]) :

$$C^{th} = \sum m_i \cdot c_i^{th} - 0,2 \cdot m_c \cdot \alpha_c \cdot c_e^{th} \quad (I.98)$$

<sup>25</sup> Les unités généralement utilisées font intervenir le degré Celsius au lieu du degré Kelvin : J/°C, J/°C/g.

<sup>26</sup> La norme NF P 15-436 [AFNOR 88] prend en compte l'eau liée au cours des réactions d'hydratation et attribue globalement à l'eau une capacité thermique massique réduite.

ou directement de la quantité d'eau liée [JOLICOEUR ET AL. 1994] :

$$C^{th} = \sum m_i \cdot c_i^{th} - e_{liée} \cdot 2,0 \quad (I.99)$$

Ces deux dernières approches attribuent, en définitive, une capacité thermique réduite à l'eau liée, ce qui est également le cas dans la norme NF P 15-436, relative à la mesure de la chaleur d'hydratation des ciments. Dans la formule I.97, le produit  $m_c \cdot \alpha_c$  représente la quantité de ciment hydraté, et  $0,2 \cdot m_c \cdot \alpha_c$  représente donc environ la quantité d'eau liée (voir § 1.1.1). La formule I.97 attribue finalement à cette dernière une capacité thermique nulle ! Dans la formule I.99, l'eau liée a une capacité thermique de  $4,18 - 2,0 = 2,18 \text{ J/}^\circ\text{C/g}$ . La norme française NF P 15-436 attribue à l'eau une capacité thermique massique réduite ( $3,76 \text{ J/}^\circ\text{C/g}$ ), valeur moyenne prenant en compte l'eau liée au cours de l'essai. On peut le traduire sous la forme :

$$\begin{aligned} C^{th} &= \sum m_{solides} \cdot c_{solides}^{th} + m_e \cdot 3,76 \\ &= \sum m_{solides} \cdot c_{solides}^{th} + m_e \cdot 4,18 - m_e \cdot 0,42 \end{aligned} \quad (I.100)$$

Dans cet essai, le rapport e/c vaut 0,5. On peut donc supposer qu'à la fin de l'essai (5 jours) environ 80 % du ciment est hydraté (voir § 1.4.2), et la masse d'eau fixée sera égale à environ 23 % de 80 % de la masse initiale de ciment. On peut prendre comme valeur moyenne de la masse d'eau liée, sur toute la durée de l'essai, la moitié de la valeur finale :

$$\overline{m_{e_{liée}}} = \frac{0,23 \cdot 0,8 \cdot m_c}{2}. \text{ Or le rapport e/c vaut 0,5, donc } m_e = 0,5 \cdot m_c = \frac{\overline{m_{e_{liée}}}}{0,23 \cdot 0,8} \text{ et :}$$

$$C^{th} = \sum m_i \cdot c_i^{th} - \frac{\overline{m_{e_{liée}}}}{0,23 \cdot 0,8} 0,42 = \sum m_i \cdot c_i^{th} - \overline{m_{e_{liée}}} \cdot 2,28 \quad (I.101)$$

La formule I.99 attribue donc à la capacité thermique de l'eau liée une valeur de  $4,18 - 2,28 = 1,9 \text{ J/}^\circ\text{C/g}$ , valeur proche de celle de la formule I.99.

On remarquera que ces différentes approches ne différencie pas, du point de vue de la capacité thermique, l'eau adsorbée et l'eau libre.

## 2.2.2 Influence de la température

Les capacités thermiques massiques des constituants du béton varient avec la température. En conditions adiabatiques, un béton va passer, très grossièrement, d'environ  $20^\circ\text{C}$  à  $60-70^\circ\text{C}$ . Dans cet intervalle, les capacités thermiques des constituants solides augmentent de 8 à 10 % [BABUSHKIN ET AL. 1985]. En comparaison, la capacité thermique massique de l'eau ne varie pas significativement. Globalement, l'augmentation de la capacité thermique du béton n'est donc pas négligeable (6 - 7 %).

### 3. PARTICIPATION DES POUZZOLANES A LA RESISTANCE EN COMPRESSION DU BETON

Dans l'introduction, on a présenté en quoi la connaissance de la participation des pouzzolanes à la résistance du béton pouvait être intéressante dans le cadre de l'étude de l'exothermie des bétons de pouzzolanes : « *La chaleur dégagée par les réactions pouzzolaniques est une des composantes de l'exothermie totale. S'il est rare de connaître précisément le caractère exothermique d'une pouzzolane, il l'est moins de posséder des informations d'ordre mécanique comme, par exemple, son indice d'activité. Or c'est le même phénomène – la création d'hydrates par la réaction de la pouzzolane avec la chaux – qui est à l'origine d'une part de l'exothermie des réactions pouzzolaniques et d'autre part de l'augmentation de résistance. On [peut] donc espérer mettre au jour une corrélation entre ces deux manifestations de la réaction pouzzolanique.* »

Dans cette partie, sont passés en revue plusieurs modèles de résistance en compression des bétons utilisés dans la littérature. La plupart sont des variantes améliorées de modèles anciens. Ils prennent en compte, sous diverses formes, la présence éventuelle d'une pouzzolane dans le béton. Au préalable, on évoque rapidement l'influence que peut avoir une élévation de température du béton sur sa résistance à moyen et long terme.

Lorsque le béton subit une cure thermique à température élevée, sa résistance est, à terme<sup>27</sup>, plus faible que celle d'un témoin curé à 20 °C [PINTO ET HOVER 1996]. Cet écart s'explique par une différence de la structure des hydrates formés : à hautes température, une couche dense se forme sur la surface des grains [VERBECK ET HELMUTH 1968, KJELSEN ET AL. 1990a/1990b/1991] et les hydrates entre grains sont beaucoup plus grossiers [REGOURD ET GAUTIER 1980, PATEL ET AL. 1995] ce qui se traduit par une porosité plus importante. A cela viendrait s'ajouter un phénomène d'autocontrainte à l'interface pâte-granulats découlant de la différence de coefficient de dilatation thermique entre la pâte et les granulats [LAPLANTE 1993]. Toutefois, les baisses de résistance sont beaucoup plus prononcées sur les bétons curés dès le très jeune âge. Si la cure n'intervient qu'après quelques heures, les conséquences sur la résistance se retrouvent largement minorées [HANSON 1963, MAMILLAN 1970]. Les modèles recensés ici ne traduisent pas ce phénomène.

#### 3.1 Bétons sans addition

On a fait le choix de n'évoquer que les trois modèles « historiques » les plus utilisés, ainsi quelques uns de leurs « héritiers ».

##### 3.1.1 La relation de Féret

A la fin du siècle dernier, Féret propose une relation entre la résistance d'un mortier à 28 jours et le carré de la compacité de sa pâte [FERET 1892] :

$$f_{c28} = K \cdot \left( \frac{C}{C + e + v} \right)^2 \quad (I.102)$$

où C, e et v sont respectivement les volumes de ciment, d'eau et d'air occlus dans la pâte,

<sup>27</sup> Aux jeunes âges, la résistance est augmentée du fait tout simplement de l'accélération des réaction (voir § 1.3.2 du présent chapitre).

K est une constante dépendant de la résistance en compression du ciment.

D'après de Larrard et al., cette relation à l'origine empirique possède une justification scientifique, ce qui pourrait expliquer son succès. Sa forme, en effet, traduit mathématiquement la rupture en compression du béton comme un phénomène de flambement local, ce qui est généralement effectivement observé [DE LARRARD ET AL. 1988].

De Larrard a ensuite rajouté la variable « temps » (t) à la relation de Féret, ainsi que deux paramètres, l'un, l'épaisseur maximale de pâte ( $E_{MP}$ ), traduisant l'influence du volume de pâte et de la taille maximale du granulat et l'autre, le coefficient  $K_g$ , la qualité d'adhérence entre la pâte et les granulats [DE LARRARD 1995] :

$$f_c(t) = K_g \cdot R_{c28} \cdot E_{MP}^{-a} \cdot \left[ b \cdot \log\left(\frac{t}{28}\right) + \left(1 + 3,1 \frac{e+v}{c}\right)^{-2} \right] \quad (I.103)$$

où c et e sont respectivement les masses de ciment et d'eau dans le béton,

v est le volume d'air occlus,

$R_{c28}$  la résistance en compression à 28 jours du ciment,

b un paramètre lié à la composition du ciment et qu'on peut estimer à partir des résistances à 7 et 28 jours du ciment :

$$b = 0,223 \cdot \left(1 - \frac{R_{c7}}{R_{c28}}\right) \quad (I.104).$$

avec :

$$E_{MP} = D \cdot \left( \sqrt[3]{\frac{g^*}{g}} - 1 \right) \quad (IV.1)$$

où  $E_{MP}$  est l'épaisseur maximale de pâte (en mm)

D le diamètre maximum des granulats (en mm)

g la proportion volumique de granulats dans le béton (en  $m^3/m^3$ ),

$g^*$  la compacité maximale des granulats que l'on peut approcher par la formule de Caquot :

$$g^* = 1 - 0,47 \sqrt[3]{\frac{d}{D}} \quad (I.105)$$

où d est le diamètre minimum des granulats (en mm),

### 3.1.2 La loi de Bolomey

Dans les années 20, Bolomey propose une forme linéarisée, et donc plus aisément applicable pour les moyens de calcul de l'époque, de la relation de Féret :

$$f_c = A \cdot (c/e - 0,5) \quad (I.106)$$

On peut noter que cette nouvelle forme ne fait plus intervenir la teneur en air du béton. Hansen a montré que, sur la base d'un modèle mécanique simple, la résistance en compression d'un béton pouvait s'exprimer par la formule :

$$f_c = f_{c0} \cdot \left[ 1 - 1,22 \left( \frac{e/c - 0,36 \cdot \alpha_c}{e/c + 0,32} \right)^{0,66} \right] \quad (I.107)$$



où  $\alpha_c$  est le degré d'hydratation du ciment,  
 $f_{c0}$  la résistance intrinsèque du béton ( $e/c = 0,36$  ;  $\alpha_c = 1$ )

Sur de larges étendues du rapport  $e/c$  et de la résistance  $f_{c0}$ , la loi de Bolomey est une excellente approximation linéaire de l'expression précédente [HANSEN 1992]. La loi de Bolomey est, en particulier, utilisée dans la méthode dite « Dreux-Gorisse » [DREUX ET FESTA 1995].

### 3.1.3 La formule d'Abrams

En 1918, Abrams propose la formule :

$$f_c = A \cdot B^{e/c} \quad (I.108)$$

Cette expression a l'avantage de comporter deux constantes ajustables, A et B, au lieu d'une. Elle est toujours employée en Amérique du Nord [POPOVICS ET POPOVICS 1995].

## 3.2 Prise en compte des pouzzolanes

### 3.2.1 Un mode d'action double

Le premier mode d'action des pouzzolanes dans le béton est de type granulaire. Les pouzzolanes dont la taille est plus petite que celle du ciment (c'est le cas des fumées de silice et de certaines cendres volantes fines) contribuent à augmenter la compacité du squelette en étirant son étendue granulaire du côté des particules fines (sous réserve d'utiliser un fluidifiant qui assure la défloculation des grains). A quantité de ciment égale, la demande en eau pour obtenir une maniabilité donnée sera donc plus faible. Le béton frais aura donc une compacité plus grande ce qui va dans le sens d'une résistance plus élevée.

Dans le cas des cendres, s'il est fréquent que la substitution d'une partie du ciment diminue la demande en eau, le cas contraire peut néanmoins arriver. Les cendres se présentent parfois sous forme de sphères creuses emprisonnant de l'eau<sup>28</sup>. Leur introduction dans le béton a alors pour conséquence d'augmenter la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une maniabilité donnée, et donc de diminuer la compacité du béton frais. Cette tendance peut être compensée par l'utilisation de superplastifiant [BABU ET RAO 1993/1996] et est, par ailleurs, balancée par l'autre mode d'action des cendres volantes.

Ce second mode d'action des pouzzolanes est lié à leur caractère pouzzolanique<sup>29</sup> : en réagissant avec la chaux produite au cours des réactions d'hydratation du ciment, elles produisent des hydrates supplémentaires qui augmenteront la quantité de « colle » qui lie les granulats entre eux, participant ainsi à la résistance du béton.

### 3.2.2 Quantification de la participation des pouzzolanes à la résistance

#### Le facteur d'efficacité k

La manière la plus répandue de quantifier la participation des pouzzolanes à la résistance du béton repose sur la notion de liant total équivalent. Ce liant équivalent est constitué d'une part du ciment et d'autre part de la pouzzolane affectée d'un facteur d'efficacité massique k (un gramme de pouzzolane participe autant à la résistance que k grammes de ciment) :

$$c_{eq} = c + k \cdot z \quad (I.109)$$

---

<sup>28</sup> Voir § 1.1 du présent chapitre.

<sup>29</sup> Idem.

On sait que la résistance en compression d'un béton, ne comportant pas d'addition minérale et utilisant un ciment donné, dépend principalement du rapport  $e/c$ . Par définition, le facteur d'efficacité  $k$  est donc tel qu'un béton contenant une masse  $z$  de pouzzolane de facteur d'efficacité  $k$  a la même résistance qu'un béton sans addition minérale et de rapport  $e/c$  égal au rapport  $e/c_{eq}$  du béton avec pouzzolane [HANSEN 1990/1992, SLANICKA 1991, BABU ET RAO 1993/1996, BABU ET PRAKASH 1995, BIJEN ET VAN SELST 1993, AFNOR 1994, CORNEILLE ET AL. 1994, OLUOKUN 1994].

Pour une pouzzolane donnée, le facteur  $k$  a tendance à diminuer largement lorsque le rapport  $z/c$  du béton augmente. Des synthèses récentes, effectuées sur de nombreux résultats issus de la littérature, ont permis de proposer des formules donnant le facteur d'efficacité  $k$  en fonction de la proportion  $p$  de substitution du ciment par de la pouzzolane ( $p = z / (z + c)$ ). Pour les fumées de silice, on a la valeur de  $k$  à 28 jours pour  $p \leq 0,4$  [BABU ET PRAKASH 1995] :

$$k_{fs28} = 45,0 p^2 - 36,71 p + 8,56 \quad (I.110)$$

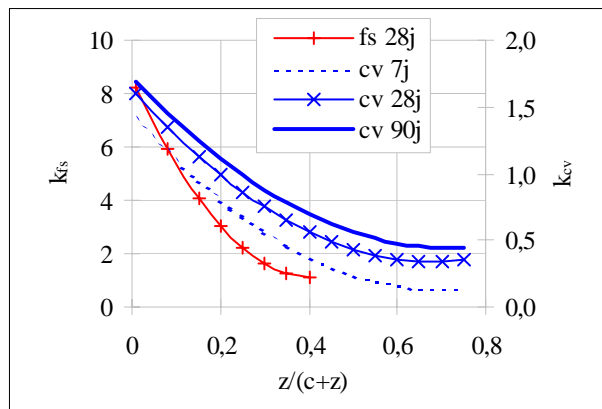
Dans le cas des cendres, la valeur de  $k$  est donnée à 7, 28 et 90 jours [BABU ET RAO 1996] :

$$k_{cv7} = 2,67 p^2 - 3,75 p + 1,45 \quad (I.111)$$

$$k_{cv28} = 2,78 p^2 - 3,80 p + 1,64 \quad (I.112)$$

$$k_{cv90} = 2,50 p^2 - 3,59 p + 1,73 \quad (I.113)$$

Les fonctions  $k$  précédentes sont représentées sur la figure I.9.



**Figure I.9.** Variation de  $k$  en fonction du rapport  $z/(c+z)$  à différentes échéances pour une cendre volante et à 28 jours pour une fumée de silice (d'après [BABU ET PRAKASH 1995] et [BABU ET RAO 1996])

#### La fonction $\phi$

Une approche similaire part du même principe de quantité de « liant équivalent » : même rapport (eau / liant équivalent), même résistance. Mais ici,  $c'$  est une fonction  $\phi$  qui traduit la participation de la pouzzolane à la résistance du béton [DE LARRARD 1990/1994] :

$$c_{eq} = c \cdot [1 + \phi] \quad (I.114)$$

On vient de voir que cette participation est en partie due à la réaction pouzzolanique avec la chaux produite au cours de l'hydratation du ciment. Or, il existe un rapport  $z/c$  au delà duquel la totalité de la pouzzolane ne peut plus réagir (épuisement de la chaux<sup>30</sup>). Cela se traduit par

<sup>30</sup> Voir § 1.1.2 du présent chapitre.

un plafonnement de  $\phi$  que de Larrard exprime en donnant une forme exponentielle à cette fonction :

$$\phi(z/c ; t) = 0,4 \cdot \left[ 1 - \exp\left(-k_z(t) \cdot \frac{z}{c}\right) \right] \quad (\text{I.115})$$

La quantité de pouzzolane est, dans cette expression, affectée d'un coefficient<sup>31</sup>  $k_z$  qui dépend du temps et qui vaut, dans le cas des fumées de silice, [DE LARRARD 1990] :

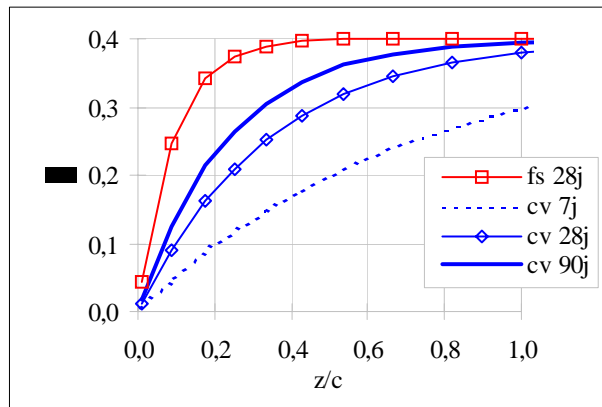
$$k_{fs}(28 \text{ jours}) = 11 \quad (\text{I.116})$$

et dans le cas des cendres volantes [DE LARRARD 1994] :

$$k_{cv}(t) = 2,67 \cdot \log\left(\frac{t}{2,15}\right) \quad (\text{I.117})$$

où  $t$  est l'âge du béton (en jours).

La figure I.10. montre l'évolution de  $\phi$  en fonction de  $z/c$ , à différentes échéances pour une cendre volante, et à 28 jours pour une fumée de silice.



**Figure I.10.** Variations de  $\phi$  en fonction de  $z/c$  à différentes échéances pour une cendre volante et à 28 jours pour une fumée de silice (d'après [DE LARRARD 1990/1994])

### 3.3 Analyse comparative des modèles existants

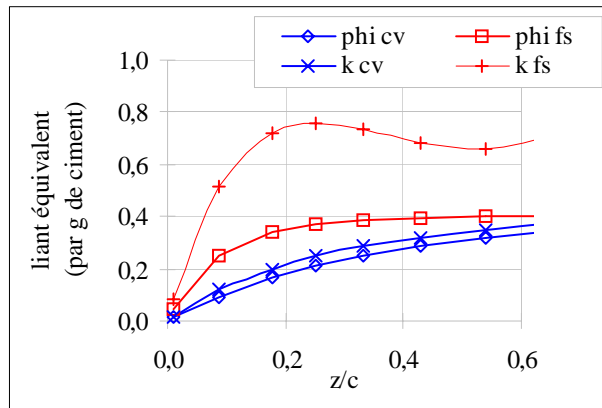
On peut classer les modèles existants dans trois grandes familles. Les deux premières, qui regroupent les héritiers respectifs de la relation de Féret (la loi de Bolomey en faisant partie) et de la formule d'Abrams peuvent être qualifiées d'historiques. La troisième famille contient le reste des modèles qui sont souvent du type « fonction de lissage » et présentent peu d'intérêt en raison du grand nombre de paramètres à caler pour les rendre opérationnels.

Les modèles « historiques » sont plus attrayants. Des différences subsistent toutefois. Alors que Féret proposait de prendre en compte un paramètre caractéristique du béton, la compacité, ou plus exactement la compacité de la pâte fraîche, la plupart des modèles "héritiers" n'ont retenu que l'influence du paramètre descriptif qu'est le rapport  $e/c$ , ne tenant plus compte de

<sup>31</sup> Le coefficient  $k_{fs}$  n'a pas de rapport direct avec le facteur d'efficacité  $k$  vu précédemment, même si, comme on le verra, une relation peut être établie entre eux.

l'influence de l'air, constituant, au même titre que l'eau, du point faible des bétons qu'est la porosité. De plus, peu de modèles prennent en compte la classe vraie du ciment ou la quantité de pâte dans le béton.

La prise en compte d'ajouts pouzzolaniques se fait en calculant une quantité équivalente de ciment du point de vue de la résistance – ou quantité de « ciment équivalent » – dans laquelle intervient soit un facteur d'efficacité  $k$  pondérant la quantité de la pouzzolane (mais qui dépend de la quantité de pouzzolane !), soit une fonction d'efficacité  $\phi$  dépendant du rapport  $z/c$ . Les résultats sont comparables (voir figure I.11).



**Figure I.11.** Quantité de liant équivalent apportée par la pouzzolane en fonction du rapport  $z/c$ , pour 1 gramme de ciment, à 28 jours - Comparaison des approches «  $k$  » et «  $\phi$  »

Toutefois, la seconde approche (fonction  $\phi$ ) présente un double avantage :

- elle repose sur une approche physico-chimique de la réaction pouzzolanique, et a donc un domaine de validité a priori plus grand,
- elle fait intervenir moins de paramètres à caler (1 par échéance).

#### 4. SYNTHÈSE - ORIENTATIONS DES TRAVAUX DE RECHERCHE

Dans cette dernière partie de l'étude bibliographique, on fait le bilan des connaissances acquises et des zones d'ombre qui persistent sur les deux sujets abordés : élévation de température du béton en cours de prise et participation des pouzzolanes à la résistance du béton. On en tire des orientations pour la suite de l'étude, soit en terme d'analyse de résultats dès à présent disponibles, soit en terme d'expériences à mener pour obtenir de nouveaux résultats. Ces expériences, qui constitueront la partie expérimentale des présents travaux, seront présentées au chapitre II. L'analyse des résultats déjà disponibles et de ceux que fournira l'étude expérimentale sera faite aux chapitres III et IV.

##### 4.1 Élévation de température des bétons en cours de prise

Après un point sur la forme générale du modèle d'élévation de température, on revient sur chacun des éléments qui le constituent et on évoque les moyens nécessaires pour le valider.

On peut relier l'élévation de température  $\Delta T$  (ou  $\Delta \theta$ ) du béton à un certain nombre de variables et de paramètres :

$$\Delta T(t) = \int_0^t \dot{T}(\tau) \cdot d\tau \quad (I.118)$$

avec :

$$\dot{T}(\tau) \cdot C^{th}(\tau) = \dot{Q}(\tau) + \dot{Q}^0(\tau) \quad (I.119)$$

où  $\Delta T(t)$  est l'élévation de température de l'échantillon à l'instant  $t$ ,  
 $\dot{T}(\tau)$  la dérivée de la température à l'instant  $\tau$ ,  
 $C^{th}(\tau)$  la capacité thermique de l'échantillon à l'instant  $\tau$ ,  
 $\dot{Q}(\tau)$  le flux de chaleur dégagé par les réactions d'hydratation et pouzzolaniques à l'instant  $\tau$ ,  
 $\dot{Q}^0(\tau)$  le flux de chaleur échangée avec l'extérieur à l'instant  $\tau$ .

En conditions adiabatiques, il n'y a pas d'échange de chaleur avec l'extérieur :  $\forall \tau \quad \dot{Q}^0(\tau) = 0$ . On a alors :

$$\begin{aligned} \dot{T}(\tau) \cdot C^{th}(\tau) &= \dot{Q}(\tau) \\ &= \dot{Q}_c(\tau) + \dot{Q}_z(\tau) \end{aligned} \quad (I.120)$$

où  $\dot{Q}(\tau)$  est le flux de chaleur total dégagé à l'instant  $\tau$ ,  
 $\dot{Q}_c(\tau)$  le flux de chaleur dégagé par les réactions d'hydratation à l'instant  $\tau$ ,  
 $\dot{Q}_z(\tau)$  le flux de chaleur dégagé par les réactions pouzzolaniques à l'instant  $\tau$ .

Or :

$$Q_c(\tau) = \underbrace{\xi_c(\tau) \cdot \alpha_c(\infty) \cdot c \cdot q_c}_{\alpha_c(\tau) \cdot c_h(\tau)} \quad (I.121)$$

où  $\xi_c(\tau)$  est le degré d'avancement des réactions d'hydratation à l'instant  $\tau$ ,  
 $\alpha_c(\infty)$  le degré d'hydratation final du ciment,  
 $\alpha_c(\tau)$  le degré d'hydratation du ciment à l'instant  $\tau$ ,  
 $c$  la quantité de ciment dans l'échantillon,  
 $c_h(\tau)$  la quantité de ciment s'étant hydraté à l'instant  $\tau$ ,  
 $q_c$  la chaleur massique d'hydratation du ciment.

d'où :

$$\dot{Q}_c(\tau) = \dot{\xi}_c(\tau) \cdot \alpha_c(\infty) \cdot c \cdot q_c \quad (I.122)$$

avec :

$$\dot{\xi}_c(\tau) = \tilde{A}_c[\xi_c(\tau)] \cdot \exp\left[-\frac{E_c}{R \cdot T(\tau)}\right] \quad (I.123)$$

où  $\tilde{A}_c(\xi_c)$  est une fonction proportionnelle à la vitesse des réactions d'hydratation en conditions isothermes (elle dépend a priori de la quantité de pouzzolane),  
 $E_c$  l'énergie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment,  
 $R$  la constante des gaz parfaits (8,31 J/mol/K).

On peut développer de la même façon le flux de chaleur dégagé par la réaction pouzzolanique, avec les notations suivantes :

$\xi_z(\tau)$  est le degré d'avancement de la réaction pouzzolanique à l'instant  $\tau$ .  
 $\alpha_z(\infty)$  le degré d'activité pouzzolanique final de la pouzzolane,  
 $\alpha_z(\tau)$  le degré d'activité pouzzolanique de la pouzzolane à l'instant  $\tau$ ,  
 $z$  la quantité de pouzzolane dans l'échantillon,  
 $z_r(\tau)$  la quantité de pouzzolane ayant réagi à l'instant  $\tau$ ,  
 $q_z$  la chaleur massique de réaction de la pouzzolane,  
 $\tilde{A}_z(\xi_z)$  une fonction proportionnelle à la vitesse de la réaction pouzzolanique en conditions isothermes (elle dépend a priori de la quantité de ciment),  
 $E_z$  l'énergie d'activation apparente de la réaction pouzzolanique.

L'expression de l'élévation de température du béton en conditions adiabatiques s'écrit finalement :

$$\Delta T(t) = \int_0^t \dot{T}(\tau) \cdot d\tau \quad (\text{I.124})$$

avec :

$$\begin{aligned} \dot{T}(\tau) \cdot C^{th}(\tau) = & \tilde{A}_c[\xi_c(\tau)] \cdot \exp\left[-\frac{E_c}{R \cdot T(\tau)}\right] \cdot \alpha_c(\infty) \cdot c \cdot q_c \\ & + \tilde{A}_z[\xi_z(\tau)] \cdot \exp\left[-\frac{E_z}{R \cdot T(\tau)}\right] \cdot \alpha_z(\infty) \cdot z \cdot q_z \end{aligned} \quad (\text{I.125})$$

En considérant la capacité thermique moyenne  $\overline{C^{th}}$  du béton sur toute la durée de l'hydratation, on peut exprimer l'élévation de température *finale* du béton ( $\xi_c = \xi_z = 1$ ) :

$$\Delta T(\infty) \cdot \overline{C^{th}} = \alpha_c(\infty) \cdot c \cdot q_c + \alpha_z(\infty) \cdot z \cdot q_z \quad (\text{I.126})$$

#### 4.1.1 Paramètres du modèle

Pour prévoir l'élévation de température d'un béton en conditions adiabatiques, il faut donc, outre connaître les quantités de liants que contient le béton, pouvoir estimer :

- la capacité thermique de l'échantillon à l'instant  $t$  :  $C^{th}(t)$ ,  
 ou la capacité thermique moyenne :  $\overline{C^{th}}$ ,
- la chaleur massique d'hydratation du ciment :  $q_c$ ,
- la chaleur massique de réaction de la pouzzolane :  $q_z$ ,
- le degré d'hydratation final du ciment :  $\alpha_c(\infty)$ ,
- le degré d'activité pouzzolanique final de la pouzzolane :  $\alpha_z(\infty)$ .
- la fonction  $\tilde{A}_c(\xi_c)$  et l'énergie d'activation apparente  $E_c$  des réactions d'hydratation du ciment,
- la fonction  $\tilde{A}_z(\xi_z)$  et l'énergie d'activation apparente  $E_z$  de la réaction pouzzolanique.

Capacité thermique :  $C^{\text{th}}$ 

La grande variabilité de la capacité thermique du béton (de 0,8 à 1,4 J/°C/g), due à des compositions et à des natures de matériaux différents, ne permet pas de considérer une valeur moyenne valable pour tout béton. Les écarts que l'on aurait avec la réalité (jusqu'à 30 %) ne seraient, en effet, pas compatibles avec la précision du modèle à construire. Il est donc nécessaire de pouvoir évaluer la capacité thermique d'un béton donné.

On a relevé plusieurs modèles proposés dans la littérature, tous de type linéaire en fonction de la composition du béton. La plupart d'entre eux tiennent compte de la diminution de la capacité thermique du béton au cours de l'hydratation, les modèles n'étant toutefois pas unanime sur la forme de cette réduction. En outre, aucun d'entre eux ne prend en compte la variation des capacités thermiques massiques des constituants en fonction de la température. Or celle-ci varie significativement au cours de l'hydratation d'un béton en conditions adiabatiques.

Orientations

L'analyse des données de Babushkin et al. [BABUSHKIN ET AL. 1985], qui recensent les capacités thermiques massiques d'une large gamme de corps simples et composés en fonction de la température, devrait permettre de prendre en compte à la fois le degré d'avancement des réactions et la température dans le calcul de la capacité thermique du béton.

Chaleur massique d'hydratation du ciment :  $q_c$ 

Sous l'expression « hydratation du ciment » se cachent plusieurs réactions : hydratation de  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$ , faisant parfois intervenir du gypse ou de la chaux, transformation d'ettringite en monosulfoaluminate de calcium hydraté... Ces réactions sont, dans des proportions assez variables, toutes exothermiques, les différentes sources trouvées dans la littérature s'accordant à peu près sur les valeurs respectives de ces chaleurs d'hydratation. La chaleur massique d'hydratation du ciment, exprimée en J/g, est alors définie comme la quantité de chaleur dégagée par l'hydratation complète d'un gramme de ciment. Elle se calcule en faisant la somme des chaleurs massiques d'hydratation des phases pondérées par leurs proportions massiques dans le ciment :

$$q_c = \sum (\varphi_i \cdot q_i) \quad (\text{I.127})$$

où  $\varphi_i$  est la proportion massique de la phase i dans le ciment (en g/g),  
 $q_i$  la chaleur d'hydratation massique de la phase i (en J/g).

Par ailleurs, la proportionnalité constatée entre la quantité de chaleur dégagée par les réactions d'hydratation du ciment et la quantité de ciment hydraté permet d'écrire :

$$\forall t, q_c = \frac{Q_c(t)}{c_h(t)} = \frac{Q_c(t)}{c \cdot \alpha_c(t)} \quad (\text{I.128})$$

où  $q_c$  est la chaleur massique d'hydratation du ciment (en J/g),  
 $Q_c(t)$  la quantité de chaleur dégagée jusqu'à l'instant t par l'ensemble des réactions d'hydratation (en J),  
 $c_h(t)$  la quantité de ciment hydraté à l'instant t (en g),  
 $c$  la quantité de ciment présente dans l'échantillon considéré (en g),  
 $\alpha_c(t)$  le degré d'hydratation du ciment à l'instant t (en g/g).

### Orientations

L'étude expérimentale comprendra des mesures permettant de calculer la chaleur d'hydratation par les deux méthodes présentées ci-dessus. Ceci permettra d'estimer la pertinence du premier calcul, qui présente l'avantage de ne faire intervenir que les teneurs en oxydes du ciment disponibles auprès des fabricants de ciment, pour prévoir la chaleur massique d'hydratation du ciment.

Une analyse des résultats proposés par la littérature permettra d'arrêter les valeurs des chaleurs massiques d'hydratation des phases à prendre en compte dans le calcul.

#### Chaleur massique de réaction des pouzzolanes : $q_z$

Les chaleurs de réaction des pouzzolanes ont été très peu étudiées. La littérature donne quelques rares valeurs de chaleurs massiques, qui se situent autour de 800-900 J/g pour une fumée de silice et de 200-400 J/g pour une cendre volante.

### Orientations

L'étude expérimentale comprendra la mise au point d'une méthode de mesure de la chaleur de réaction d'une pouzzolane et son application à plusieurs fumées de silice et cendres volantes.

Les réactions pouzzolaniques avec la chaux font intervenir essentiellement de la silice dans le cas des fumées de silice, et de la silice et de l'alumine dans le cas des cendres volantes. Il serait intéressant de relier, comme pour le ciment, la chaleur de réaction d'une pouzzolane à sa composition chimique.

#### Valeurs finales des degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique : $\alpha_c(\infty)$ et $\alpha_z(\infty)$

En l'absence de pouzzolane, la valeur finale du degré d'hydratation du ciment dépend avant tout du rapport e/c, la granularité du ciment jouant également un rôle, mais de moindre importance. La littérature propose quelques modèles donnant le degré d'hydratation final du ciment en fonction du seul rapport e/c. Les autres modèles proposés font un calcul pas à pas en discrétisant le temps, et prennent en compte la granularité du ciment.

Du point de vue des degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique, plusieurs auteurs ont étudié le couple ciment + fumée de silice. Peu de résultats concernent les mélanges ciment + cendre volante. La présence de fumée de silice tend à diminuer les valeurs à long terme du degré d'hydratation du ciment. Il existe, cependant, un seuil pour le rapport z/c au-delà duquel on constate un plafonnement de l'effet de la fumée de silice. La littérature ne propose pas de modèle donnant le degré d'hydratation du ciment qui tienne compte de la présence de pouzzolane.

Le degré d'activité pouzzolanique de la fumée de silice dépend du rapport entre quantités « disponibles » de chaux et de pouzzolane dans le mélange, c'est à dire du rapport z/c et du degré d'hydratation du ciment. Un modèle permet de calculer le degré final d'activité pouzzolanique de la fumée de silice en fonction de ces paramètres. Dans le cas des mélanges ciment + cendre volante, l'activité pouzzolanique de cette dernière dépendrait de la teneur en  $C_3A$  du ciment.

Par ailleurs, plusieurs sources bibliographiques contiennent des résultats de mesure du degré d'hydratation du ciment, sur des pâtes ou mortiers qui incorporent éventuellement une fumée de silice (avec des rapports e/c et z/c variables).

### Orientations

L'analyse de ces données permettra de tester les modèles existants, et de les compléter dans le cas de bétons contenant des pouzzolanes.

Pour enrichir l'ensemble des données existantes, en particulier dans le domaine des mélanges ciment + cendre volante, l'étude expérimentale comprendra des essais permettant



de déterminer le degré d'hydratation final du ciment dans des mélanges sans et avec pouzzolane (fumée de silice ou cendre volante), ayant des rapports e/c et z/c couvrant l'ensemble des valeurs couramment utilisées. Dans le cas des mélanges avec pouzzolane, on déterminera également le degré d'activité pouzzolanique final de ces dernières.

Ces essais seront effectués avec deux types de ciment ayant des teneurs en  $C_3A$  différentes.

### Cinétique

Les valeurs d'énergie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment rapportées dans la littérature tournent autour de 35-45 kJ/mol. La cinétique en conditions isotherme est abordée sous l'angle de la fonction  $\xi_c(t)$  plutôt que  $\tilde{A}_c(\xi_c)$ . Plusieurs sources proposent des formes phénoménologiques. Quelques unes proposent des formes intégrant la granularité du ciment et la cinétique d'hydratation à l'échelle du grain de ciment.

On dispose de très peu de sources bibliographiques pour les énergies d'activation des réactions pouzzolaniques. L'énergie d'activation de la réaction fumée de silice + chaux est estimée à 84 kJ/mol. Dans le cas d'une cendre volante, elle s'élèverait à 75 kJ/mol. Une telle différence entre les valeurs précédentes et l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation des réactions d'hydratation du ciment ne permet pas d'envisager une énergie d'activation moyenne pour les liants mixtes ciment + pouzzolane. Il faut donc confirmer ces résultats. En ce qui concerne les fonctions  $\xi_z$  ou  $\tilde{A}_z$ , il n'en est, à notre connaissance, nulle part fait mention.

Pour les bétons contenant, en plus du ciment, des additions minérales, et en particulier des pouzzolanes, la cinétique d'hydratation est modifiée (le plus souvent accélérée) par rapport à celle d'un béton à base uniquement de ciment.

### Orientations

L'étude expérimentale comprendra des essais permettant de déterminer l'énergie d'activation des réactions d'hydratation des ciments utilisés ainsi que celles des réactions pouzzolaniques fumée de silice + chaux et cendre volante + chaux.

Si l'énergie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment ne dépend que de la nature des réactions et pas des quantités de réactifs en présence, donc pas du rapport e/c, il n'en est pas de même pour la fonction  $\tilde{A}_c(\xi_c)$ . L'étude expérimentale devra donc permettre d'étudier l'influence du rapport e/c sur la fonction  $\tilde{A}_c(\xi_c)$ . De même, on étudiera l'influence du rapport pouzzolane/chaux sur la fonction  $\tilde{A}_z(\xi_z)$ . L'étude expérimentale devra également permettre d'étudier l'influence de la présence d'additions minérales sur la cinétique des réactions d'hydratation du ciment.

#### **4.1.2 Validation**

Pour valider le modèle d'élévation de température des bétons en conditions adiabatiques, l'étude expérimentale comprendra la constitution d'une base de données regroupant les résultats d'essais effectués sur des bétons, dont les paramètres influents identifiés ci-dessus – rapports e/c et z/c, nature de la pouzzolane, teneur en  $C_3A$  du ciment, présence de fines – varieront dans des fourchettes usuelles.

## **4.2 Participation des pouzzolanes à la résistance en compression des bétons**

Après les constats du paragraphe 3.3, on a décidé de choisir le modèle développé par de Larrard (basé sur la relation de Féret). En ce qui concerne les bétons sans addition, c'est le seul qui tienne compte simultanément de la quantité de pâte et de la compacité de cette dernière. Pour les bétons de pouzzolanes, le mode de prise en compte par la fonction  $\phi$

présente le double avantage de ne dépendre que d'un paramètre par échéance – le coefficient d'activité  $k_z(t)$  – et de traduire, par construction, l'effet de plafonnement qu'on observe lorsque la quantité de pouzzolane augmente.

### Orientations

Quelques applications ont montré que le facteur 0,4 intervenant dans l'expression de  $\phi$  est probablement sous-estimé. Par ailleurs, ce modèle a été construit sur un petit jeu de données sur bétons aux fumées de silice [DE LARRARD 1990] et validé sur un grand nombre de bétons réalisés avec une cendre silico-alumineuse unique [DE LARRARD 1995]. Il serait donc intéressant d'étendre cette validation à une plus large gamme de données expérimentales comportant, en particulier, plus de bétons de fumée de silice, et des cendres volantes de natures différentes.

En définitive, l'amélioration qu'on propose pour ce modèle consistera à le calibrer à nouveau sur un ensemble étendu de résultats expérimentaux. Cette banque de données pourra être extraite de la littérature qui regorge de valeurs de résistance en compression.

A l'issue de ce nouveau calibrage, on pourra comparer les deux formes sous lesquelles se traduit l'activité des pouzzolanes – participation à la chaleur produite et participation à la résistance en compression – et éventuellement mettre en évidence une corrélation entre les deux.



## CHAPITRE II

### ETUDE EXPERIMENTALE

-

### DEPOUILLEMENT DES RESULTATS BRUTS

<b>1. Mélanges testés et matériaux constitutifs</b>	<b>55</b>
1.1 Matériaux constitutifs	55
1.1.1 Granulats	56
1.1.2 Ciments	56
1.1.3 Additions minérales	56
1.1.4 Eau	57
1.1.5 Superplastifiant	57
1.1.6 Chaux, soude et potasse	58
1.2 Mélanges testés	58
1.2.1 Bétons et mortiers de granulats calcaires	58
1.2.2 Pâtes de chaux et de pouzzolane	61
1.2.3 Mortiers normaux et modifiés	62
<b>2. Techniques expérimentales utilisées</b>	<b>63</b>
2.1 Incertitudes sur les résultats d'essais	63
2.2 Caractérisation des matériaux constitutifs et de l'affaissement au cône d'Abrams des bétons	64
2.3 Calorimétries	64
2.3.1 Calorimétrie adiabatique ou semi-adiabatique de type « C.E.R.I.L.H. »	65
2.3.2 Calorimétrie isotherme sur béton	66
2.4 Analyse chimique	66
2.5 Analyses thermiques	67
2.6 Diffractométrie des rayons X	67
2.7 Résonance magnétique nucléaire	69
2.7.1 RMN du silicium <sup>29</sup> Si	69
2.7.2 RMN de l'aluminium <sup>27</sup> Al	70
2.8 Mesure de la résistance en compression d'un mortier	70
<b>3. Essais réalisés</b>	<b>70</b>
3.1 Caractéristiques « standard » des matériaux constitutifs	70
3.2 Chaleur massique d'hydratation du ciment	71
3.3 Chaleurs massiques de réaction des pouzzolanes	73
3.4 Degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique	74
3.4.1 Utilisation de résultats calorimétriques	75
3.4.2 Utilisation des résultats de DRX et d'analyses chimiques et thermiques	76
3.4.3 Utilisation des résultats de résonance magnétique nucléaire	85
3.5 Caractéristiques de cinétique	88
3.6 Élévation de température finale des bétons et mortiers en conditions adiabatiques	89
3.7 Coefficients d'activité des additions minérales	90



L'objet de cette partie de l'étude est de constituer un ensemble de résultats expérimentaux destinés à être utilisés dans la construction et la validation du modèle d'élévation de température des bétons en conditions adiabatiques. Son cahier des charges, définissant les essais à mener, a été construit à l'issue de l'étude bibliographique (chapitre I § 4).

Pour la construction du modèle, sont prévus :

- la mesure des chaleurs massiques d'hydratation des ciments utilisés,
- la mise au point d'une méthode permettant de mesurer la chaleur massique de réaction des pouzzolanes et application aux pouzzolanes utilisées,
- la mesure des degrés d'hydratation du ciment et d'activité pouzzolanique de pouzzolanes sur des bétons de e/c et z/c variés et pour un état proche de la fin de l'hydratation,
- la construction de modèles donnant les valeurs finales des degrés d'hydratation du ciment et d'activité pouzzolanique des pouzzolanes en fonction des rapports e/c et z/c,
- la détermination des énergies d'activation apparentes des réactions d'hydratation des ciments et des réactions pouzzolaniques des pouzzolanes utilisés,
- la détermination, pour les ciments utilisés, de la fonction de cinétique  $\tilde{A}_c(\xi)$  sur des bétons de e/c variés,
- ainsi que la détermination, pour les pouzzolanes utilisées, de la fonction de cinétique  $\tilde{A}_z(\xi)$  sur des mélanges de rapport pouzzolane/chaux varié.

Pour la validation du modèle, il faut :

- caractériser les matériaux constitutifs de l'ensemble des bétons testés.
- mesurer l'élévation de température finale, en conditions adiabatiques, de bétons pour lesquels les rapports e/c et z/c, la nature de la pouzzolane utilisée et la teneur en  $C_3A$  du ciment varieront dans des fourchettes usuelles,

Pour comparer les participations des pouzzolanes à la chaleur et à la résistance du béton, il serait en outre intéressant de déterminer, à une échéance donnée (par exemple 28 jours), les coefficients d'activité mécanique  $k_z$  des différentes pouzzolanes utilisées.

Dans ce chapitre, on présente d'abord les mélanges testés et leurs matériaux constitutifs. On détaille ensuite les différentes techniques expérimentales utilisées. Enfin, on décrit les essais réalisés ainsi que le mode de dépouillement des résultats bruts<sup>1</sup>. L'analyse de l'ensemble des résultats ainsi obtenus est faite aux chapitres III et IV.

## 1. MELANGES TESTES ET MATERIAUX CONSTITUTIFS

### 1.1 Matériaux constitutifs

Dans les mélanges testés, deux types de granulats ont été utilisés, un granulat calcaire (en différentes coupures) et du sable normal. Les ciments étaient au nombre de deux, de teneurs

<sup>1</sup> Dans ces dépouillements, la capacité thermique du béton intervient fréquemment. On verra au chapitre III comment la calculer.

en  $C_3A$  différentes. Dans plusieurs formules, une addition minérale est venue s'ajouter au ciment. Dix additions minérales – pouzzolanes ou fines calcaires – sont ainsi entrées dans la composition de certains des bétons. Un superplastifiant a permis d'améliorer la maniabilité des mélanges à faible rapport e/c. Enfin, on a utilisé de la chaux, de la soude et de la potasse dans des pâtes de chaux et de pouzzolane.

L'ensemble de ces matériaux est décrit dans les paragraphes qui suivent. Dans les tableaux récapitulatifs, on trouvera également les indicateurs, de deux ou trois lettres, qu'on a attribués à ces matériaux pour les repérer dans la suite du document.

### 1.1.1 Granulats

Trois tranches granulaires d'un calcaire produit par les carrières du Boulonnais à Ferques ont été utilisés pour confectionner les bétons et mortiers constituant l'essentiel de l'étude. Pour les quelques mortiers CEN dont on a mesuré la résistance en compression et qu'on a testés en calorimétrie de Langavant, on a utilisé un sable normal (norme NF EN 196-1), de la Société Nouvelle du Littoral à Leucate (S.N.L.). Une description succincte de ces granulats est donnée dans le tableau II.1, l'annexe A contenant une description plus détaillée (teneurs en oxyde, composition minéralogique, courbe granulaire, densité, absorption d'eau).

**Tableau II.1.** Identification des granulats

Indicateur	Nature	d/D	Fournisseur
$s_a$	sable normal	0/2	S.N.L.
$s_b$	calcaire	0/5	Carrières du Boulonnais
$g_b$	calcaire	5/12,5	Carrières du Boulonnais
$G_b$	calcaire	12,5/20	Carrières du Boulonnais

### 1.1.2 Ciments

Le cahier des charges imposait d'étudier au moins deux ciments, de teneurs en  $C_3A$  différentes. Le choix des ciments s'est porté sur un CPA classique, de teneur en  $C_3A$  moyenne, et sur un ciment à haute teneur en silice (HTS) contenant moins de  $C_3A$ . Leurs caractéristiques (teneurs en oxydes, composition potentielle en phases, courbe granulaire, masse volumique) ont été mesurées et sont présentées en annexe A. Le tableau II.2 donne les appellations de ces ciments ainsi que leurs teneurs respectives en  $C_3A$ .

**Tableau II.2.** Identification des ciments

Indicateur	appellation	fabricant	usine	teneur en $C_3A$ <sup>2</sup>
$c_a$	CPA-CEM I 52,5 PM CP2	Vicat	Montalieu	7,8 %
$c_b$	CPA-CEM I 52,5 PM ES CP2 HTS	Lafarge	Le Teil	5,0 %

### 1.1.3 Additions minérales

Ici aussi le cahier des charges des essais imposait d'étudier plusieurs fumées de silice et cendres volantes.

<sup>2</sup> Calculées par la méthode de Bogue (voir annexe B).

En ce qui concerne les fumées de silice, on a choisi d'en étudier deux classiques, issues de la production de silicium par Pechiney (usines de Laudun et d'Anglefort) et conditionnées sous forme densifiées, ainsi qu'une fumée de silice blanche (silice thermique) provenant de l'industrie du zirconium et produite par la Société Européenne de Produits Réfractaires (S.E.P.R.) au Pontet. On a ajouté une quatrième fumée de silice, venant également de Laudun, mais sous forme brute, c'est-à-dire non densifiée.

Quatre cendres volantes silico-alumineuses classiques ont été étudiées (centrales d'Albi, de Cordemais – 2 cendres – et de Blenod). On a également travaillé sur une cinquième cendre, obtenue par micronisation (séparation granulaire des fines) à partir de celle d'Albi<sup>3</sup>. Cette dernière cendre, plus fine et donc a priori plus réactive qu'une cendre classique, devait permettre d'observer la réaction pouzzolanique entre la chaux et la cendre de manière amplifiée. Toutes ces cendres, classiques ou micronisée, sont issues de la combustion de houille et ont été fournies par EDF.

Enfin, on a complété le lot des additions minérales par une fine calcaire avec l'objet de confirmer l'hypothèse du caractère inerte de ce type d'addition sur le plan de la production de chaleur.

Les caractéristiques (teneurs en oxydes, courbe granulaire, masse volumique) de ces dix additions minérales sont indiquées en annexe A, le tableau II.3 en faisant une présentation rapide.

**Tableau II.3.** Identification des additions minérales

Indicateur	Nature	Caractéristique	Fournisseur	Centrale
fs <sub>a</sub>	fumée de silice	densifiée	Pechiney	Laudun
fs <sub>b</sub>	fumée de silice	non densifiée	Pechiney	Laudun
fs <sub>c</sub>	fumée de silice	densifiée	Pechiney	Anglefort
fs <sub>d</sub>	fumée de silice	blanche	S.E.P.R.	Le Pontet
cv <sub>a</sub>	cendre volante silico-alumineuse	fine (micronisée)	EDF	Albi
cv <sub>b</sub>	cendre volante silico-alumineuse	-	EDF	Albi
cv <sub>c</sub>	cendre volante silico-alumineuse	-	EDF	Cordemais (tranche O)
cv <sub>d</sub>	cendre volante silico-alumineuse	-	EDF	Cordemais (tranche Q)
cv <sub>e</sub>	cendre volante silico-alumineuse	-	EDF	Blenod
fc	fine calcaire	-	Piketty	-

#### 1.1.4 Eau

Les bétons et mortiers à base de granulats du boulonnais ont été réalisés avec de l'eau du réseau. Les pâtes de chaux et de pouzzolane, ainsi que les mortiers à base de sable normal, l'ont été avec de l'eau distillée.

#### 1.1.5 Superplastifiant

Le superplastifiant qui a servi dans les formules à bas rapport e/c est du Sikament HR401 produit par Sika, classé comme haut réducteur d'eau par le fabricant. Il se présente sous la forme d'un liquide brun et contient 25,1 % d'extrait sec. Son spectre infrarouge est présenté en annexe A. D'après ce spectre, il s'agirait d'un mélange de polycondensats de formaldéhyde - mélamine sulfonée et de formaldéhyde - naphtalène sulfoné.

<sup>3</sup> La micronisation est une des voies mises en œuvre par EDF pour valoriser les cendres volantes des centrales thermiques.



### 1.1.6 Chaux, soude et potasse

Ces produits interviennent dans les formules des pâtes de chaux et de pouzzolane. La chaux éteinte ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), conditionnée sous forme de poudre, est fabriquée par PROLABO. La soude et la potasse sont des produits LABOSI. Elles sont conditionnées sous forme de pastilles, dont les teneurs minimales respectivement en NaOH et en KOH sont de 98 % et 86 %.

## 1.2 Mélanges testés

La grande majorité des essais ont été effectués sur des bétons et mortiers de granulats calcaires. Des essais relatifs aux réactions pouzzolaniques ont été effectués sur des mélanges de pouzzolane et de chaux en milieu aqueux alcalin. Enfin, des mortiers, normaux ou modifiés, ont également servi de support à la mesure des coefficients d'activité mécanique des additions.

### 1.2.1 Bétons et mortiers de granulats calcaires

#### Bétons et mortiers

C'est sur ces bétons qu'ont été réalisés les essais de calorimétrie adiabatique prévus pour la validation du modèle (voir § 3.6). Certains des résultats calorimétriques ont également servi à la détermination de la chaleur massique d'hydratation (voir § 3.2) ou à l'étude de la cinétique des réactions d'hydratation des ciments (voir § 3.5). Par ailleurs, c'est sur quelques unes des éprouvettes de béton testées en calorimétrie adiabatique qu'ont été mesurés les degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique des liants (voir § 3.4). Enfin, une des formules de béton a été testée en calorimétrie isotherme dans le cadre de la caractérisation de la cinétique d'hydratation du ciment  $c_a$ .

Il a été prévu d'étudier des bétons de rapports e/c et z/c couvrant les fourchettes usuelles, en utilisant des ciments de teneurs en  $C_3A$  différentes et plusieurs fumées de silice et cendres volantes. On a fait le choix de concentrer l'essentiel de l'étude sur des bétons à base du ciment de teneur moyenne en  $C_3A$  ( $c_a$ ). Pour ceux de ces bétons contenant des pouzzolanes, on a de nouveau pris le parti de travailler principalement avec une fumée de silice classique ( $fs_a$ ), et deux cendres volantes, la cendre fine et la cendre classique d'Albi ( $cv_a$  et  $cv_b$ ). Le comportement des autres pouzzolanes a été étudié sur un nombre restreint de formules complémentaires. Le ciment à faible teneur en  $C_3A$  ( $c_b$ ) n'a été utilisé que dans un nombre réduit de formules, seul ou en association avec une fumée de silice ( $fs_a$ ), une cendre volante ( $cv_a$ ) ou la fine calcaire ( $fc$ ).

Un total de soixante formules ont ainsi été testées. On les a regroupé en quatorze séries, dans chacune desquelles on a fait varier l'un des paramètres – e/c, z/c, type de pouzzolane, ... – dont on étudie l'influence. Les treize premières séries regroupent les bétons réalisés avec le ciment  $c_a$ , la quatorzième regroupant ceux utilisant le ciment  $c_b$ . Le tableau II.4 rappelle les domaines de variation des différents paramètres.

Les quatre premières séries ont pour objet l'étude de l'influence des paramètres les plus influents, que sont les rapports e/c et z/c, le type de pouzzolane utilisée et, en cas d'emploi d'une cendre, la taille de cette dernière. Ces quatre séries contiennent les deux tiers des formules testées.

**Tableau II.4.** Domaines de variation des paramètres dont l'influence est étudiée

paramètre	domaine de variation
$e/c$	0,25-0,65
$z_{fs}/c$ (fumée de silice)	0-0,30
$z_{cv}/c$ (cendre volante)	0-0,50
type de la pouzzolane	fumée de silice, cendre volante silico-alumineuse
origine de la pouzzolane	3 pour les fumées de silice, 4 pour les cendres volantes
taille de la cendre volante	classique - fine (micronisée)
conditionnement de la fumée de silice	densifiée - non densifiée
teneur en $C_3A$ du ciment	2,0 % - 5,5 %
présence de fines calcaires	oui - non
étendue du squelette granulaire	essais sur mortier et béton

**Série 1.** Etude de l'influence du rapport  $e/c$  :

Cette série contient 5 formules, sans addition minérale, dont les rapports  $e/c$  sont respectivement : 0,30, 0,35, 0,45, 0,55 et 0,65. Il était initialement prévu d'imposer à la première formule un rapport  $e/c$  égal à 0,25. Toutefois, les contraintes liées à la rhéologie n'ont pas permis de descendre à une valeur aussi faible. On s'est donc contenté d'une valeur de 0,30.

**Série 2.** Etude de l'influence du rapport  $z/c$  dans des bétons contenant une fumée de silice :

Cette série contient douze formules. Elles ont été générées à partir de la série précédente en introduisant, pour chaque valeur de  $e/c$ , de la fumée de silice  $fs_a$  en proportions variables. Le rapport  $z_{fs}/c$  varie entre 0,05 et 0,30, de façon différente selon le rapport  $e/c$ , la dernière valeur reflétant la limite supérieure d'utilisation habituelle.

**Série 3.** Etude de l'influence du rapport  $z/c$  dans des bétons contenant une cendre fine :

Les bétons de cette série contiennent de la cendre volante micronisée  $cv_a$ . La série a été construite comme la précédente, à ceci près que la fourchette du rapport  $z_{cv}/c$  a été remontée à 0,10 - 0,50 pour prendre en compte le fait que les bétons de cendre contiennent généralement plus de pouzzolane que ceux aux fumées de silice. On n'a, toutefois, pas voulu entrer dans le domaine des bétons à haut volume de cendre dans lesquels le rapport  $z_{cv}/c$  peut dépasser 1. Par ailleurs, pour des raisons de performances du réducteur d'eau utilisé, il n'a pas été possible de réaliser la formule à bas rapport  $e/c$  (0,30) et haut dosage en cendre volante ( $z_{cv}/c = 0,50$ ). Cette série ne contient donc que onze formules.

**Série 4.** Etude de l'influence du rapport  $z/c$  dans des bétons contenant une cendre classique :

Cette série reprend les couples ( $e/c$  ;  $z_{cv}/c$ ) de la série précédente, mais en utilisant cette fois-ci de la cendre classique  $cv_b$  dont est issue la cendre fine  $cv_a$ . Elle ne contient que 10 formules car il n'a pas été possible de réaliser la formule à  $e/c = 0,30$  et  $z_{cv}/c = 0,20$  (béton trop sec). Cette série ne contient donc que dix formules.

Dans les neuf séries suivantes, on a fait varier les paramètres d'influence moindre : origine et/ou conditionnement de la pouzzolane, présence de fine calcaire, étendue du squelette granulaire.

**Série 5.** Etude de l'influence du conditionnement de la fumée de silice :

Dans cette série, on trouve deux formules, un béton ordinaire ( $e/c = 0,55$ ) et un béton à hautes performances ( $e/c = 0,35$ ), qui contiennent de la fumée de silice  $fs_b$ , dans un rapport  $z_{fs}/c = 0,10$ . Cette fumée de silice a la même provenance que celle utilisée dans la série 2 ( $fs_a$ ) mais se présente sous forme non densifiée

**Série 6 et 7. Etude de l'influence de l'origine de la fumée de silice :**

Ces séries sont identiques, en termes de rapports  $e/c$  et  $z_{fs}/c$ , à la série 5, mais incorporent respectivement les fumées de silice  $fs_c$  et  $fs_d$ .

**Série 8 à 10. Etude de l'influence de l'origine de la cendre volante :**

Ces séries sont similaires aux séries 5 à 7 : elles contiennent chacune un béton ordinaire et un BHP (mêmes rapports  $e/c$  que précédemment). Cependant, s'agissant ici de cendres volantes, le rapport  $z_{cv}/c$  a été porté à 0,20. Les cendres utilisées dans ces trois séries sont respectivement  $cv_c$ ,  $cv_d$  et  $cv_e$ .

**Série 11. Etude de l'influence de la présence de fine calcaire :**

Cette série ne comporte qu'une formule, de  $e/c = 0,45$ , et où la fine calcaire est présente dans une proportion  $a/c = 0,20$ .

**Série 12 et 13. Etude de l'influence de l'étendue du squelette granulaire :**

Ces séries contiennent chacune deux bétons sans addition minérale ayant un rapport  $e/c$  égal à 0,35 et 0,55 respectivement. Dans l'essai de calorimétrie adiabatique utilisé pour tester ces bétons, la formule d'un béton est modifiée (voir § 2.3.1), généralement en enlevant les plus gros granulats. La formule réellement testée est donc plus proche d'un microbéton. Pour faire varier l'étendue granulaire des bétons testés, on a, d'une part, formulé un mortier<sup>4</sup> et, d'autre part, testé la formule de béton sans la modifier.

**Série 14. Bétons utilisant un ciment à faible teneur en  $C_3A$  :**

Cette série n'étudie pas, à proprement parler, l'influence de la teneur en  $C_3A$  du ciment. Elle n'est, en effet, pas constituée de formules utilisant des ciment de teneurs en  $C_3A$  variables mais comprend cinq formules réalisées avec un même ciment ( $c_b$ ) dont la teneur en  $C_3A$  est plus faible que celle du ciment utilisé dans l'ensemble des autres séries ( $c_a$ ). Ces cinq formules constituent une reproduction très partielle des séries 1, 2, 3 et 11 réalisées avec le premier ciment.

Deux des cinq formules ne comportent pas d'addition et ont un rapport  $e/c$  de 0,25 et 0,45 respectivement. Les trois autres formules, de rapport  $e/c = 0,45$ , contiennent respectivement la fumée de silice  $fs_a$ , la cendre volante  $cv_a$  et la fine calcaire  $fc$ , avec un rapport  $z_{fs}/c = 0,10$  pour la fumée de silice et des rapports  $z_{cv}/c$  et  $a/c$  de 0,20 pour les deux autres additions.

Les couples ( $e/c$  ;  $a/c$ ) des treize premières séries sont résumés dans le tableau II.5. Ceux de la quatorzième le sont dans le tableau II.6.

Une fois les rapports  $e/c$  et  $a/c$  choisis, et après avoir déterminé, à l'aide du logiciel René-LCPC [SEDRAN ET DE LARRARD 1993], les rapports  $G/g$  et  $g/s$  maximisant la compacité du squelette granulaire (granulats calcaires  $G_b$ ,  $g_b$  et  $s_b$ ), la quantité de pâte de chacun des bétons a été choisie<sup>5</sup> pour lui donner un affaissement au cône d'Abrams de 10 à 15 cm. Par ailleurs, l'élévation de température du béton en conditions adiabatiques est directement liée à la quantité de pâte, et les calorimètres utilisés interdisent de dépasser une température maximale admissible, ce qui se traduit par une limitation de la quantité de pâte que peuvent contenir les bétons testés. On a donc, pour les bétons « secs » ( $e/c$  bas et  $a/c$  élevé), cherché à atteindre la maniabilité visée en utilisant un superplastifiant. Ce ne fut pas toujours possible. Quelques bétons ont donc été testés avec une consistance très ferme, trois formules, prévues à l'origine,

<sup>4</sup> Une confusion dans la formulation des mélanges a transformé, pour le rapport  $e/c = 0,55$ , le mortier en microbéton. Ce dernier n'a donc permis que de tester la répétabilité de l'essai !

<sup>5</sup> Cette quantité de pâte a été calculée par le logiciel BETONLAB [DE LARRARD ET FAU 1993]. Des mesures d'affaissement au cône d'Abrams ont ensuite été réalisées sur la moitié environ des formules pour confirmer les prévisions du logiciel.

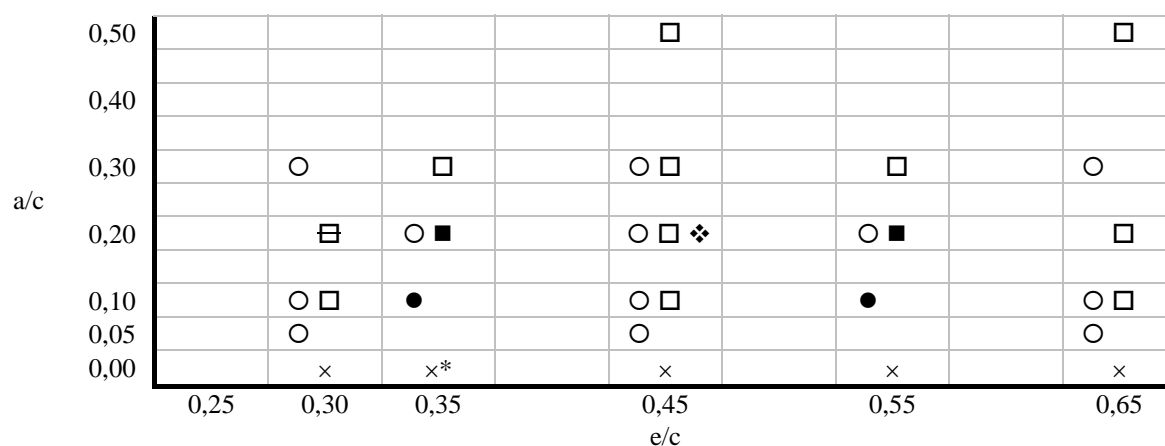
n'ayant même pas pu être réalisées (voir séries 3 et 4). Les compositions des bétons sont présentées en annexe C. La nomenclature adoptée dans la suite du document est la suivante :

$$ccEE[aaAA][m][nm]$$

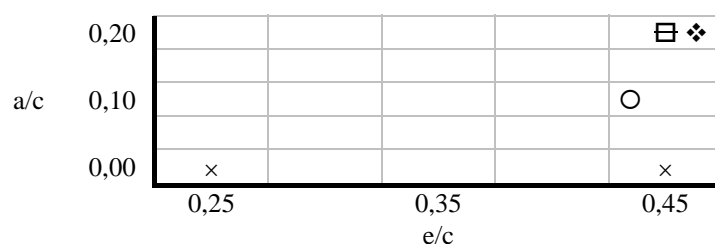
où cc est l'indicateur du ciment utilisé ( $cc = c_a, c_b$ ),  
 EE un nombre à deux chiffres égal à 100 fois le rapport  $e/c$ ,  
 aa l'indicateur de l'éventuelle addition minérale ( $aa = fs_a, fs_b, \dots, cv_a, \dots, fc$ ),  
 AA un nombre à deux chiffres égal à 100 fois le rapport  $a/c$ ,  
 m indique que le mélange formulé est un mortier,  
 nm indique que le mélange formulé est un béton dont la formule n'a pas été corrigée (non modifiée) lors de l'essai en calorimétrie.

Le mode opératoire suivi pour la préparation des bétons est présenté dans le mode opératoire général de l'essai de calorimétrie adiabatique sur béton détaillé en annexe D.

**Tableau II.5.** Rapports  $e/c$  et  $a/c$  des bétons et du mortier réalisés avec le ciment  $c_a$ , avec ou sans addition minérale (identification des additions :  $\circ fs_a$  ;  $\bullet fs_b/fs_c/fs_d$  ;  $\boxplus cv_a$  ;  $\square cv_a/cv_b$  ;  $\blacksquare cv_c/cv_d/cv_e$  ;  $\blacklozenge fc$  ; tous béton sauf \* béton et mortier)



**Tableau II.6.** Rapports  $e/c$  et  $a/c$  des bétons réalisés avec le ciment  $c_b$ , avec ou sans addition minérale (identification des additions :  $\circ fs_a$  ;  $\boxplus cv_a$  ;  $\blacklozenge fc$  ; tous béton)



### 1.2.2 Pâtes de chaux et de pouzzolane

Le programme de l'étude expérimentale prévoyait la mise au point d'une méthode de mesure de la chaleur de réaction des pouzzolanes, et son application à plusieurs fumées de silice et cendres volantes. Une première voie explorée consista à déterminer cette chaleur à partir d'un essai calorimétrique sur un béton contenant du ciment et la pouzzolane considérée. La

précision médiocre de cette méthode, conséquence de la faible quantité de pouzzolane présente dans les bétons, a conduit à travailler directement sur un mélange de pouzzolane et de chaux éteinte ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) (voir § 3.3).

On a vu<sup>6</sup> qu'un gramme de fumée de silice réagissait avec environ 1,3 g de chaux au cours de la réaction pouzzolanique. Dans le cas d'une cendre volante, ce rapport est d'environ 1,0 g de chaux par gramme de cendre. Pour assurer, comme c'est le cas dans la solution interstitielle des pâtes de ciment, mortiers ou bétons, une saturation de la solution en chaux, on a choisi de prendre un rapport massique chaux / pouzzolane supérieur à ce qu'imposait le strict respect des rapports stœchiométriques des réactions. Ce rapport a été fixé à 1,6 g de chaux par gramme de pouzzolane, indépendamment du type de pouzzolane testée. Pour obtenir une maniabilité satisfaisante sans devoir utiliser de réducteur d'eau, le rapport masse d'eau sur masse de solide (pouzzolane + chaux) a été arrêté à 0,9. Enfin, pour reconstituer une alcalinité de la solution proche de celle de la solution interstitielle d'un béton moyen, on a utilisé les résultats de mesures effectuées au LCPC [GUEDON-DUBIED ET MARTINEAU 1995] donnant une concentration en  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  de 0,288 mol de  $\text{Na}_2\text{O}$  équivalent par litre d'eau distillée, avec un rapport  $\text{K/N} = 2,9$ . Les proportions de la pâte sont résumées dans le tableau II.7.

**Tableau II.7.** Proportions de la pâte de pouzzolane et de chaux en milieu aqueux alcalin  
(x = chaux éteinte ; z = pouzzolane ; e = eau distillée ; K =  $\text{K}_2\text{O}$  ; N =  $\text{Na}_2\text{O}$ )

x/z	1,6	g/g
e/(x+z)	0,9	g/g
solution alcaline (e+K+N)		
(K+N)/e	0,29	mol/l
K/N	2,9	mol/mol
pH <sup>7</sup>	13,8	-

On a ainsi formulé huit pâtes, trois à base de fumées de silice ( $\text{fs}_a$ ,  $\text{fs}_c$  et  $\text{fs}_d$ , la fumée de silice non densifiée de Laudun –  $\text{fs}_b$  – n'a pas été testée dans ces pâtes) et cinq à base de cendres volantes (une par cendre volante :  $\text{cv}_a$ ,  $\text{cv}_b$ ,  $\text{cv}_c$ ,  $\text{cv}_d$  et  $\text{cv}_e$ ). Les noms de ces mélanges ont été construits en faisant précéder d'un « x » l'indicateur de la pouzzolane ( $\text{xfs}_a$ , ...,  $\text{xcv}_a$ , ...). Le volume testé était de 1700 cm<sup>3</sup> environ<sup>8</sup>. Le mode opératoire suivi pour la préparation de ces pâtes est décrit dans le mode opératoire général de mesure de la chaleur massique de réaction d'une pouzzolane avec de la chaux en milieu aqueux alcalin, mis au point au cours de ces travaux et présenté en annexe E.

Ces essais ont été précédés de trois essais préparatoires effectués sur la fumée de silice  $\text{fs}_a$  (pâtes  $\text{xfs}_a\text{-p1}$ ,  $\text{xfs}_a\text{-p2}$  et  $\text{xfs}_a\text{-p3}$ ). Les compositions des échantillons testés sont données en annexe C.

### 1.2.3 Mortiers normaux et modifiés

Pour mesurer le coefficient d'activité mécanique «  $k_a$  » à 28 jours des différentes additions minérales utilisées<sup>9</sup> (voir § 3.7), on a réalisé différents mortiers contenant du ciment  $c_a$  et une addition, ainsi qu'un mortier témoin.

<sup>6</sup> Voir chapitre I § 1.1.2

<sup>7</sup> Cette valeur du pH a été calculée sur la base des seules concentrations en ions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$ .

<sup>8</sup> Ce qui correspond à une quantité de pouzzolane de 480 g.

<sup>9</sup> On a mesuré  $k_a$  sur les pouzzolanes et sur la fine calcaire.

Ce dernier est un mortier normal constitué de sable normal (de Leucate), de ciment et d'eau dans des proportions massiques 3 / 1 / 0,5. Dans les mortiers contenant une fumée de silice, on a remplacé 15 % du ciment par cette dernière<sup>10</sup>. Dans ceux contenant une cendre volante ou la fine calcaire, ce taux a été porté à 25 %<sup>11</sup>. Le choix d'une valeur plus faible pour les fumées de silice traduit le fait qu'en pratique les bétons de fumées de silice contiennent moins de pouzzolane que les bétons de cendres. Enfin, de façon à avoir des teneurs en air comparables, ces mortiers ont été fluidifiés pour avoir une maniabilité mesurée au maniabilimètre LCL comprise entre 5 et 10 s. Les quantités de superplastifiant utilisées sont indiquées dans le tableau II.8.

**Tableau II.8.** Dosages des mortiers en superplastifiant (SP) pour une maniabilité LCL comprise entre 5 et 10 s

mortiers	SP [e.s. % c]	maniabilité LCL [s]
$c_a$	-	4
$c_a + fs_a$	0,6	8
$c_a + fs_b$	0,6	7
$c_a + fs_c$	0,5	7
$c_a + fs_d$	0,2	8
$c_a + cv_a$	-	8
$c_a + cv_b$	-	5
$c_a + cv_c$	-	6
$c_a + cv_d$	-	6
$c_a + cv_e$	-	8
$c_a + fc$	-	5

## 2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

Ce paragraphe présente l'ensemble des méthodes d'essais qui ont été employées au cours de l'étude expérimentale. Le principe de la plupart d'entre elles a été décrit au chapitre I, et on ne présente ici que le matériel et le mode opératoire suivi.

### 2.1 Incertitudes sur les résultats d'essais

Hormis pour celles concernant la caractérisation des matériaux constitutifs, on a le plus systématiquement possible tenté d'estimer la précision des méthodes d'essai présentées. Cela est revenu à donner, pour chaque résultat  $X$ , l'incertitude attachée  $\delta X$  au sens où l'intervalle de confiance à 95 % s'écrit :  $X \pm \delta X$ .

Pour des valeurs  $Y$  calculées à partir de résultats d'essais  $X_i$  (entachés des incertitudes  $\delta X_i$ ) :  $Y = F(X_1, \dots, X_n)$ , on a calculé l'incertitude  $\delta Y$  comme suit [HEINIS 1998] :

$$\delta Y = \sqrt{\sum_i \left( \frac{\partial F}{\partial X_i} \cdot \delta X_i \right)^2 + 2 \cdot \sum_{i \neq j} \left[ k(i, j) \cdot \left( \frac{\partial F}{\partial X_i} \cdot \delta X_i \right) \cdot \left( \frac{\partial F}{\partial X_j} \cdot \delta X_j \right) \right]} \quad (\text{II.1})$$

<sup>10</sup> Un taux de substitution  $a/(c+a) = 15\%$  correspond à un rapport  $a/c = 0,18$ .

<sup>11</sup> De même,  $a/(c+a) = 25\% \Leftrightarrow a/c = 0,33$ .

où  $\delta Y$  est l'incertitude sur Y,  
 $\delta X_i$  l'incertitude sur  $X_i$  (dans les cas où une incertitude élémentaire  $\delta X_i$  était indisponible, elle a été estimée),  
 $k(i,j)$  le coefficient de corrélation des variables  $X_i$  et  $X_j$  :  
 - si elles sont indépendantes :  $k = 0$   
 - si elles sont corrélées positivement :  $k = 1$   
 - si elles sont corrélées négativement :  $k = -1$

Si les variables  $X_i$  sont indépendantes, on obtient :

$$\delta Y = \sqrt{\sum_i \left( \frac{\partial F}{\partial X_i} \cdot \delta X_i \right)^2} \quad (\text{II.2})$$

Si elles sont corrélées positivement, cela donne :

$$\delta Y = \left| \sum_i \left( \frac{\partial F}{\partial X_i} \cdot \delta X_i \right) \right| \quad (\text{II.3})$$

Ces valeurs de précisions seront utilisées au paragraphe 3 du présent chapitre ainsi qu'aux chapitres III et IV pour déterminer la précision générale des modèles proposés.

## **2.2 Caractérisation des matériaux constitutifs et de l'affaissement au cône d'Abrams des bétons**

Certains des modes opératoires utilisés sont normalisés. On a indiqué les références des normes correspondantes dans le tableau II.9.

**Tableau II.9.** Références des modes opératoires utilisés pour la détermination des caractéristiques des matériaux constitutifs des mélanges testés et de l'affaissement au cône d'Abrams des bétons

méthode	document de référence
Mesures des masses volumiques, de la porosité, du coefficient d'absorption et de la teneur en eau des granulats	NF P 18-554
Mesures des masses volumiques, de la porosité, du coefficient d'absorption et de la teneur en eau des sables	NF P 18-555
Analyse granulométrique des granulats par tamisage	NF P 18-560
Analyse granulométrique des poudres (LASER)	NF X 11-666
Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : Détermination des résistances mécaniques	NF EN 196-1
Méthodes d'essais des ciments - Détermination de la finesse (Blaine)	NF EN 196-6
Mesure de la chaleur d'hydratation des ciments	NF P 15-436
Mesure de la masse volumique des poudres	fiche CERIB Lg 312
Dosage de l'extrait sec et détermination du spectre infrarouge d'un adjuvant	NF P 18-380
Composition minéralogique des poudres	voir ci-dessus
Composition chimique des poudres	voir § 2.4
Mesure de l'affaissement des bétons au cône d'Abrams	NF P 18-451

La détermination des compositions minéralogiques<sup>12</sup> des constituants a été faite sur la base des résultats de l'analyse chimique, en suivant le protocole décrit par Longuet et Deloye [1983], et en s'appuyant sur les résultats qualitatifs obtenus par DRX.

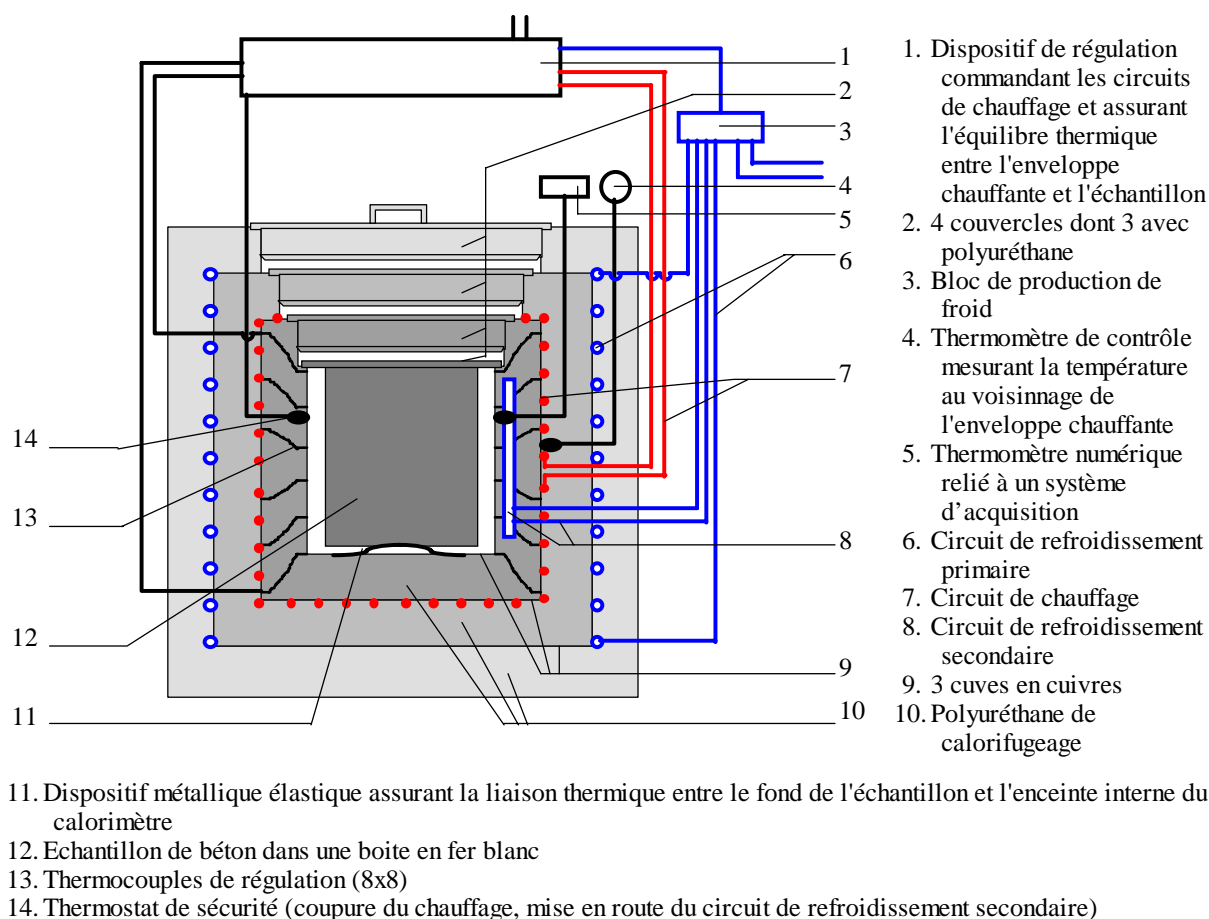
<sup>12</sup> Y compris le verre des cendres volantes.

## 2.3 Calorimétries

Les essais de calorimétrie adiabatique sur béton ont constitué l'essentiel de l'étude expérimentale. Quelques essais en calorimétrie isotherme ont été effectués dans le cadre de l'étude de la cinétique des réactions d'hydratation et pouzzolaniques.

### 2.3.1 Calorimétrie adiabatique ou semi-adiabatique de type « C.E.R.I.L.H. »

Le type de calorimètre adiabatique utilisé au LCPC a été mis au point au Centre d'Etude et de Recherche de l'Industrie des Liantes Hydrauliques (C.E.R.I.L.H.) par E. Gautier *et al.*. L'éprouvette est constituée d'une boîte cylindrique en fer blanc contenant environ 1700 cm<sup>3</sup> du mélange à tester. Elle est placée au cœur d'une enceinte, isolante sur le plan thermique. Pendant toute la durée de l'essai, un système d'asservissement assure l'isolation thermique du cœur de l'enceinte en imposant au pourtour du cœur une température annulant le flux de chaleur sortant. Ce système est constitué d'une série de thermocouples, disposés en série autour de l'éprouvette, et d'une grille chauffante par effet Joule. L'enregistrement de la température se fait de façon quasi continue (1 à 3 points par minute) dès le début de l'essai. Une représentation schématique du calorimètre est faite sur la figure II.1.



**Figure II.1.** Schéma des calorimètres adiabatiques de type C.E.R.I.L.H. utilisés au LCPC

Ce type de calorimètre permet de déterminer la courbe d'élévation de température –  $\Delta\theta(t)$  – et la courbe de chaleur –  $Q(t)$  – dégagée par les réactions se déroulant au sein d'un mélange



placé en conditions adiabatiques ou semi-adiabatiques. Dans tous les cas, on a exprimé la quantité de chaleur dégagée en la rapportant, pour les bétons et mortiers, à la quantité de ciment initialement introduite dans le mélange ( $Q(t)/c$ ) ou, pour les pâtes de chaux et de pouzzolane, à celle de pouzzolane que contenait le mélange ( $Q(t)/z$ ).

Les modes opératoires des essais concernant les essais sur bétons et sur pâtes de chaux et de pouzzolane sont présentés respectivement en annexes D et E.

#### Précision

Les incertitudes relatives maximales sont, sur les résultats en fin d'essai<sup>13</sup> : pour les bétons, de l'ordre de 3 % sur  $\Delta\theta$  et de 5 % sur  $Q/c$  ; pour les pâtes de chaux et de pouzzolane, de 10 à 15 % sur  $Q/z$  dans le cas d'essais sur une cendre volante, 3 % dans le cas d'une fumée de silice.

### **2.3.2 Calorimétrie isotherme sur béton**

Le dispositif utilisé dans cet étude a été mis au point par Kada-Benameur et al.. Il consiste à maintenir l'échantillon de béton en conditions quasi isothermes en le plaçant dans une ambiance thermostatée et à mesurer par fluxmétrie tout au long de l'essai la quantité de chaleur sortant de l'échantillon. L'intégrale de ce flux correspond à la quantité de chaleur dégagée par l'hydratation du béton [KADA-BENAMEUR ET AL. 1997].

#### Précision

L'incertitude sur la quantité de chaleur mesurée par cette technique est estimée à 1,5 % par les auteurs.

## **2.4 Analyse chimique**

Ces analyses consistent à mettre en solution l'échantillon à tester par une attaque à l'acide nitrique de normalité 0,25 N, puis à doser, dans cette solution, différents éléments (Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Na, K, S, Mn) par spectrométrie d'émission atomique (plasma à couplage inductif) et par potentiométrie [TOUZE ET AL. 1997]. On en déduit ensuite la teneur de la solution en différents oxydes correspondant aux éléments dosés ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{MnO}$ ).

L'échantillon est d'abord broyé jusqu'à passage sans refus sur un tamis à  $315\ \mu\text{m}$ <sup>14</sup>, puis mis en solution par attaque acide, et enfin filtré. C'est sur le filtrat que l'analyse précédente est effectuée. La matière retenue dans le filtre constitue le résidu insoluble de l'échantillon<sup>15</sup>. Il est possible de rendre l'échantillon complètement soluble dans l'acide nitrique de normalité 0,25 N en lui faisant subir un traitement préalable, qui consiste en une fusion au tetraborate de lithium.

Le spectromètre utilisé pour l'analyse est un ICP Jobin Yvon 24.

---

<sup>13</sup> Voir annexes D et E.

<sup>14</sup> L'échantillon de 4 kg est quarté (1 kg) puis concassé jusqu'à un taille maximum de grain de 5 mm environ et séché en étuve à 105 °C pendant une nuit, quarté de nouveau (200 g), et enfin broyé [CHAUSSADENT 1996].

<sup>15</sup> Par définition, le résidu insoluble est la quantité complémentaire de l'ensemble de la matière contenue dans le filtrat. Et par ailleurs, il est parfois difficile de filtrer efficacement l'insoluble d'une poudre lorsque cet insoluble est constituée de particules très fines. On a donc décidé de prendre, comme valeur de la quantité de résidu insoluble, le complémentaire à 100 % de l'ensemble des quantités des éléments dosés dans le filtrat. Ceci explique que la somme des éléments constituant la signature chimique des différents matériaux testés (voir annexe A) soit toujours égale à 100 %. Cette démarche n'a toutefois pas été appliquée pour les pouzzolane solubilisées après fusion au tetraborate de lithium puisque, dans ce cas, le résidu insoluble est supposé être nul.

### Précision

Chacun des résultats des mesures d'analyse chimique est donné avec une certaine incertitude relative. Elles sont indiquées dans le tableau II.10.

**Tableau II.10.** Incertitudes relatives sur les teneurs en éléments dosés par analyse chimique<sup>16</sup>

élément	incertitude	élément	incertitude
SiO <sub>2</sub>	2 %	Na <sub>2</sub> O	2 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 %	K <sub>2</sub> O	2 %
TiO <sub>2</sub>	2 %	SO <sub>3</sub>	8 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 %	RI	3 %
CaO	2 %	MnO	2 %
MgO	2 %		

## **2.5 Analyses thermiques**

Ce sont essentiellement des résultats de thermogravimétrie qui ont été exploités dans cette étude : détermination des quantités d'eau entrant dans la composition de la portlandite et dans celle des autres hydrates, et quantité de CO<sub>2</sub> présent dans le carbonate de calcium (calcite).

Avant analyses, les échantillons ont été broyés, comme pour les analyses chimiques, à 315 µm. Les analyses étaient ensuite réalisées dans l'air, jusqu'à 1130 °C, avec une vitesse de montée en température de 600 °C/h, à l'aide d'un analyseur thermique simultané NETZSCH STA 409.

Pour l'analyse des pâtes de chaux et de pouzzolane, les conditions suivantes ont été ajoutées :

- balayage d'azote de 100 cm<sup>3</sup>/mn,
- à 920 °C, balayage d'oxygène de 100 cm<sup>3</sup>/mn.

### Précision

Les résultats de thermogravimétrie sont donnés avec une incertitude absolue de 0,05 %.

## **2.6 Diffractométrie des rayons X**

Les analyses diffractométriques ont été effectuées sur un diffractomètre Philips PW 1830 avec le rayonnement K<sub>α</sub> du cobalt et un compteur proportionnel. Les échantillons testés se présentaient sous forme broyée à 315 µm<sup>17</sup>. Pour chaque essai, trois échantillons de matière

<sup>16</sup> Valeurs communiquées par la section d'Analyse et d'Expertise des Matériaux du service Physico-Chimie des Matériaux du LCPC.

<sup>17</sup> On peut s'étonner du faible broyage qu'ont subi ici les échantillons lors de leur préparation. Il est plutôt d'usage, en effet, de les broyer jusqu'à absence de refus au tamis de 5 µm. On peut se contenter de 10 voire 40 µm si le nombre d'échantillons testés est augmenté (5 et 10 respectivement). Dans le cas présent, chacune des mesures, fort peu précise pour les raisons évoquées ci-dessus, n'est pas destinée à être utilisée telle quelle. D'abord, chaque résultat représente la moyenne de 3 mesures. Ensuite, ces résultats sont utilisés dans la méthode des ajouts dosés, pour obtenir une valeur de C<sub>3</sub>S anhydre sur la base de 4 résultats, soit 12 mesures. Ce nombre reste peu élevé, et cela se traduit sur le niveau parfois très important de l'incertitude attachée au résultat (jusqu'à 50 % d'incertitude relative, voir annexe G). Mais le calcul d'incertitudes permet justement d'utiliser des valeurs incertaines puisque leur caractère dispersé est par ailleurs pris en compte dans les calculs par le biais de l'incertitude qui leur est attachée, aussi grande soit elle.

(chacun de 2 mg environ<sup>18</sup>) sont analysés, les résultats donnés représentant le spectre moyen des trois analyses.

Une première méthode a consisté à effectuer la mesure entre les angles 6 ° et 68 ° (2θ). Chaque diagramme obtenu était ensuite traité à l'aide d'un ensemble de logiciels réalisés au LCPC à partir des programmes de Goehner et Garbaskas et utilisant la base de données JCPDS :

- lissage sur 11 points,
- calcul et suppression du fond continu,
- indexation des raies et normalisation des intensités,
- interprétation des résultats par comparaison du diagramme expérimental avec les phases possibles.

Les résultats de ce type de mesure, surtout qualitatifs, ont permis d'identifier les différentes phases cristallisées présentes dans les granulats et certaines cendres volantes.

Une seconde méthode – la méthode des ajouts dosés –, quantitative cette fois, a été utilisée pour mesurer la quantité de C<sub>3</sub>S anhydre présent dans des échantillons de bétons afin de déterminer le degré d'hydratation du C<sub>3</sub>S dans ces échantillons. Cette méthode consiste à mesurer, de façon plus précise que précédemment (pas à pas de 0,02 ° entre les angles 36,5 et 38,5 ° (2θ) et comptage de 20 secondes par pas), la surface de deux des raies du C<sub>3</sub>S (2,74 et 2,78 Å) sur le spectre de différents échantillons :

- un échantillon du béton à tester,
- plusieurs échantillons obtenus en ajoutant en proportions croissantes (x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub>) à l'échantillon de béton un produit de teneur connue en C<sub>3</sub>S, en l'occurrence le ciment utilisé dans le béton.

On a alors, après correction de l'effet de dilution dû aux ajouts :

$$S(x_i) = k \cdot (p_{C_3S} + x_i \cdot \varphi_{C_3S}) \quad (\text{II.4})$$

où S(x<sub>i</sub>) est la surface du double pic correspondant à la quantité d'ajout x<sub>i</sub>,  
 k un coefficient de proportionnalité,  
 p<sub>C<sub>3</sub>S</sub> la proportion massique de C<sub>3</sub>S anhydre dans l'échantillon (g/g),  
 x<sub>i</sub> la proportion d'ajout de ciment à l'échantillon (g/g),  
 φ<sub>C<sub>3</sub>S</sub> la teneur du ciment en C<sub>3</sub>S (g/g).

Une fois les différentes mesures effectuées, on obtient l'équation précédente par régression linéaire sous la forme :

$$S(x) = p + q \cdot x \quad (\text{II.5})$$

On déduit la valeur de la proportion massique de C<sub>3</sub>S anhydre dans l'échantillon en identifiant les deux équations précédentes :

$$p_{C_3S} = \varphi_{C_3S} \cdot \frac{p}{q} \quad (\text{II.6})$$

<sup>18</sup> L'analyse est effectuée sur une surface d'1 cm<sup>2</sup> d'échantillon et concerne environ 10 μm d'épaisseur, d'où un volume analysé de 0,001 cm<sup>3</sup>. La masse volumique de l'échantillon se situe entre 2 et 2,5 g/cm<sup>3</sup>.

### Précision

En réalité, c'est le rapport  $r = \frac{p_{C_3S}}{\phi_{C_3S}} = \frac{p}{q}$  qui intervient dans le calcul du degré d'hydratation du

$C_3S$  (voir § 0). Pour une valeur donnée de  $x$ ,  $S(x)$  est entachée d'une certaine incertitude et constitue donc une variable aléatoire. Les paramètres  $p$  et  $q$  de la droite de régression sont donc également des variables aléatoires, ce qui est également le cas du rapport  $r = p/q$ . On peut estimer les écart types  $\sigma_p$  et  $\sigma_q$  de  $p$  et  $q$  [PEYBERNARD 1996]. Les incertitudes  $\delta p$  et  $\delta q$  sont alors assimilées au double des estimations de  $\sigma_p$  et  $\sigma_q$ . Par ailleurs, les coefficients  $p$  et  $q$  ne sont pas indépendants (a priori, dans le cas qui nous concerne,  $p$  sera maximum quand  $q$  sera minimum et inversement : corrélation négative<sup>19</sup>,  $k = -1$ ). On démontre que dans ce cas :

$$\frac{\delta r}{r} = \frac{\delta p}{p} + \frac{\delta q}{q} \quad (\text{II.7})$$

## 2.7 Résonance magnétique nucléaire

Les expériences de résonance magnétique nucléaire (RMN) solide des noyaux  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  ont été réalisées sur deux spectromètres Bruker ASX 300 et 500 associés à des champs de 7,05 T et 11,74 T respectivement. L'échantillon, sous forme de poudre fine, était compacté dans une turbine en zircone coiffée d'un bouchon crénelé en Kel-F. Cette turbine était ensuite introduite dans une sonde « CPMAS double bearing 233 DR MAS multinoyau ».

### 2.7.1 RMN du silicium $^{29}\text{Si}$

Les turbines utilisées avaient 7,5 mm de diamètre (ce qui correspond à une échantillon de 0,2 g environ<sup>20</sup>) et étaient mises en rotation à une vitesse de 6 kHz. Le calibrage du déplacement chimique fut réalisé en utilisant le triméthylester du silicate octamère cyclique –  $\text{Q}_8\text{M}_8$  – comme étalon secondaire, le pic le plus intense étant à 11,6 ppm du TMS (tetraméthylsilane), référence usuelle en RMN liquide.

Les spectres ont été acquis en utilisant la technique d'excitation en impulsion unique avec rotation de l'échantillon à l'angle magique qui permet de faire une analyse quantitative des différentes espèces silicatées présentes dans l'échantillon. La durée d'excitation était de 4  $\mu\text{s}$ . Le délai entre les acquisitions était de 5 s dans le cas d'échantillons sans pouzzolane (temps suffisant pour respecter la relaxation des spins  $^{29}\text{Si}$  dans le ciment qui relaxent via les centres paramagnétiques électroniques du fer) et de 20 s en présence de pouzzolanes (temps nécessaire pour respecter la relaxation de la fumée de silice). On n'a pas cherché à respecter les temps de relaxation très longs du sable et du gravillon dont on n'a récupéré que des traces en position  $\text{Q}^4$ . Le nombre moyen d'acquisitions était de 4000.

La décomposition des spectres fut réalisée au moyen du logiciel WINFIT, développé par Bruker – simulation des formes de raies de RMN (gaussienne, lorentzienne) –, en accord avec le modèle de croissance des C-S-H sous forme de chaînes de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . L'intégration était ensuite automatique et permettait d'obtenir la répartition des noyaux de silicium entre ses différentes configurations possibles ( $\text{Q}^0$  à  $\text{Q}^4$ ) sous forme de pourcentages  $p_0$  à  $p_4$ . On rappelle que le premier correspond au pourcentage de silicium présent sous forme de silicates anhydres du ciment, le dernier se rapportant à la silice de la pouzzolane n'ayant pas réagi.

<sup>19</sup> Voir p.63 § 2.1 Incertitudes sur les résultats d'essais

<sup>20</sup> L'échantillon testé est approximativement un cylindre de hauteur et de diamètre 5 mm (0,1  $\text{cm}^3$ ). Sa masse volumique est de 2 à 2,5  $\text{g/cm}^3$ .

### Précision

L'erreur absolue estimée sur les résultats (pourcentages  $p_0$  à  $p_4$ ) est d'environ 5 %<sup>21</sup>.

### **2.7.2 RMN de l'aluminium <sup>27</sup>Al**

Dans le cas de la RMN de l'aluminium, on a utilisé des turbines de 4 mm de diamètre qu'on faisait tourner à une vitesse de 10 kHz. Les déplacements chimiques de l'aluminium ont été repérés par rapport au signal de  $\text{AlCl}_3$  liquide. La durée d'excitation était de 2  $\mu\text{s}$ , le délai entre acquisitions de l'ordre de 1 s et le nombre d'acquisitions de l'ordre de 100.

### Précision

Les résultats obtenus de RMN de l'aluminium ne sont que qualitatifs.

## **2.8 Mesure de la résistance en compression d'un mortier**

Cet essai a été réalisé en se conformant aux spécifications de la norme NF EN 196-1.

### Précision

La norme citée estime la répétabilité de l'essai, exprimée sous forme de coefficient de variation, comprise entre 1 % et 3 %. Si on assimile l'incertitude sur la mesure au double de l'écart type de cette dernière (demi amplitude de l'intervalle de confiance au seuil de probabilité 95 %), l'incertitude relative s'élève donc au maximum à 6 %.

## **3. ESSAIS REALISES**

Dans cette partie, on présente l'ensemble des essais qui ont été réalisés. Les grandeurs qui ont été définies au début de ce chapitre, et dont on cherche à définir la valeur à un instant donné, ne sont pas toutes directement mesurables. Leur détermination passe parfois par le traitement des résultats d'un ou de plusieurs essais. Dans cette partie, on a donc regroupé les différents essais non pas par type de technique expérimentale mais au sein de paragraphes où l'on traite d'une grandeur en particulier. Seuls les mode d'obtention du résultat et de sa précision sont évoqués. La présentation et l'analyse de ces derniers est faite aux chapitres III et IV.

Par ailleurs, on fait souvent référence à la relation, rappelée au début du paragraphe 4.1 du chapitre I, entre l'élévation de température d'un béton en conditions adiabatiques et les chaleurs massiques d'hydratation ou de réaction des liants, leurs degrés d'hydratation ou d'activité pouzzolanique et leurs quantités dans le béton considéré. Les notations reprises ici ont les mêmes significations.

### **3.1 Caractéristiques « standard » des matériaux constitutifs**

Les caractéristiques qui ont été déterminées sont indiquées dans le tableau II.11. Elles ont déjà été évoquées au paragraphe 1.1 du présent chapitre et sont données en annexe A. Toutes sont directement issues de mesures, à l'exception de la composition potentielle en phases du ciment dont le calcul, sur la base des teneurs du ciment en oxydes, est présenté en annexe B. Cette annexe donne également les incertitudes attachées aux valeurs des teneurs en phases.

---

<sup>21</sup> Valeur communiquée par le laboratoire de Physique et Mécanique des milieux hétérogènes de l'ESPCI.

**Tableau II.11.** Liste des caractéristiques « standard » des matériaux constitutifs

	granulats	ciments	additions	superplastifiant
composition chimique	X	X	X	-
composition potentielle en phases	-	X	-	-
composition minéralogique	X	-	X	-
courbe granulaire	X	X	X	-
masse volumique	X	X	X	-
résistances mécaniques	-	X	-	-
chaleur d'hydratation <sup>22</sup>	-	X	-	-
coefficient d'absorption d'eau	X	-	-	-
extrait sec	-	-	-	X
spectre infrarouge	-	-	-	X

En ce qui concerne les pouzzolanes, on a déterminé leurs compositions chimiques avec ou sans fusion préalable au tétraborate de lithium<sup>23</sup>. Enfin, les compositions minéralogiques n'ont été déterminées que pour les deux cendre volantes les plus utilisées dans la présente étude ( $cv_a$  et  $cv_b$ ).

### 3.2 Chaleur massique d'hydratation du ciment

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer la chaleur d'hydratation du ciment. La première consiste à calculer cette valeur sur la base des proportions et des chaleurs d'hydratation massiques des phases du ciment :

$$q_c = \sum_{\substack{i = \text{phases} \\ \text{du ciment}}} (\varphi_i \cdot q_i) \quad (\text{II.8})$$

où  $q_c$  est la chaleur massique d'hydratation du ciment (en J/g),  
 $\varphi_i$  la proportion massique de la phase  $i$  dans le ciment (en g/g),  
 $q_i$  la chaleur massique d'hydratation de la phase  $i$  (en J/g).

On a utilisé les teneurs en phases calculées précédemment pour calculer la chaleur d'hydratation massique des deux ciments de cette étude ( $c_a$  et  $c_b$ ). Dans la seconde méthode, le calcul fait intervenir des résultats de calorimétrie et de mesure de degré d'hydratation :

$$q_c = \frac{Q_c(t)}{c \cdot \alpha_c(t)} \quad (\text{II.9})$$

où  $Q_c(t)$  est la quantité de chaleur dégagée par les réactions d'hydratation du ciment jusqu'à une échéance  $t$  donnée (en J),  
 $c$  la quantité de ciment introduit dans l'éprouvette (en g),  
 $\alpha_c(t)$  le degré d'hydratation du ciment à l'échéance  $t$  (en g/g).

Par cette méthode, on a calculé la chaleur d'hydratation massique du premier ciment sur différents bétons sans addition minérale. La quantité de chaleur dégagée a été mesurée par des essais en calorimétrie adiabatique sur béton. L'échéance choisie était celle de la fin de l'essai calorimétrique (environ une semaine). Le degré d'hydratation du ciment a été calculé à l'issue

<sup>22</sup> Au sens de la norme NF P 15-436. Il ne s'agit pas là de la chaleur massique d'hydratation des ciments.

<sup>23</sup> Voir § 2.4 du présent chapitre.

de l'essai calorimétrique à partir de résultats d'essais de DRX (formules  $c_{a30}$ ,  $c_{a45}$  et  $c_{a65}$ ) ou de RMN du  $^{29}\text{Si}$  (formules  $c_{a30}$ ,  $c_{a35}$ ,  $c_{a45}$ ,  $c_{a55}$  et  $c_{a65}$ )<sup>24</sup>.

### Précision

Dans la première méthode, l'incertitude sur  $q_c$  résulte des incertitudes tant sur les teneurs en phases du ciment (qui dépendent des incertitudes sur les teneurs  $O_j$  du ciment en oxydes<sup>25</sup>), que sur les chaleurs massiques d'hydratation  $q_i$  de ces phases. D'où :

$$q_c = f(O_j, q_i) \quad (\text{II.10})$$

Les variables n'étant pas corrélées, on a :

$$\delta q_c = \sqrt{\sum_j \left( \frac{\partial f}{\partial O_j} \cdot \delta O_j \right)^2 + \sum_i \left( \frac{\partial f}{\partial q_i} \cdot \delta q_i \right)^2} \quad (\text{II.11})$$

On écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial O_j} = \sum_i \frac{\partial f}{\partial \varphi_i} \cdot \frac{\partial \varphi_i}{\partial O_j} \quad (\text{II.12})$$

où les teneurs en phases  $\varphi_i$  s'expriment en fonction des teneurs en oxydes  $O_j$ <sup>26</sup> :

$$\varphi_i = \sum_j A_{ij} \cdot O_j \quad (\text{II.13})$$

D'où :

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial O_j} = A_{ij} \quad (\text{II.14})$$

Par ailleurs :

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi_i} = q_i \quad (\text{II.15})$$

et

$$\frac{\partial f}{\partial q_i} = \varphi_i \quad (\text{II.16})$$

D'où, en définitive :

$$\delta q_c = \sqrt{\sum_j \left[ \left( \sum_i A_{ij} \cdot q_i \right)^2 \cdot \delta O_j^2 \right] + \sum_i (\varphi_i \cdot \delta q_i)^2} \quad (\text{II.17})$$

<sup>24</sup> Les méthodes de détermination du degré d'hydratation du ciment sont présentées au paragraphe 3.4 du présent chapitre.

<sup>25</sup> Les teneurs du ciment en phases étant des variables corrélées (par exemple, plus il y a de  $\text{C}_2\text{S}$ , moins il y a de  $\text{C}_3\text{S}$ ), le calcul des incertitudes sur les teneurs en phases devenait ardu. On a donc fait le choix de « remonter » jusqu'aux teneurs en oxydes – qui sont elles non corrélées – pour faciliter le calcul d'incertitudes.

<sup>26</sup> Voir annexe B.

Pour ce calcul :

- Les incertitudes  $\delta O_j$  sur les teneurs du ciment en oxydes sont données au paragraphe 2.4 Analyse chimique.
- Les incertitudes  $\delta q_i$  sur les chaleurs massiques d'hydratation des phases sont données au chapitre III.

Dans la seconde méthode,  $q_c$  est égal au rapport entre la chaleur par gramme de ciment  $Q_c(t)/c$  et le degré d'hydratation de ce dernier  $\alpha_c(t)$ . D'où (grandeurs non corrélées) :

$$\frac{\delta q_c}{q_c} = \sqrt{\left\{ \frac{\delta[Q_c(t)/c]}{Q_c(t)/c} \right\}^2 + \left\{ \frac{\delta[\alpha_c(t)]}{\alpha_c(t)} \right\}^2} \quad (\text{II.18})$$

Le premier rapport vaut de l'ordre de 5 % (voir § 0). Le second dépend du mode de détermination de  $\alpha_c(t)$  (DRX ou RMN). Ces calculs sont présentés aux paragraphes 3.4.2 et 3.4.3 respectivement.

### 3.3 Chaleurs massiques de réaction des pouzzolanes

Le cahier des charges de l'étude expérimentale comportait la mise au point d'une méthode de détermination de la chaleur de réaction d'une pouzzolane.

Par définition, la chaleur massique de réaction d'une pouzzolane est la chaleur dégagée dans la réaction pouzzolanique par unité de masse de pouzzolane ayant réagi. On peut donc, comme pour la chaleur massique d'hydratation du ciment, la déterminer en mesurant, sur une éprouvette et à une échéance donnée, la quantité de chaleur dégagée par la réaction pouzzolanique et la quantité de pouzzolane ayant réagi :

$$q_z = \frac{Q_z(t)}{z_r(t)} = \frac{Q_z(t)}{\alpha_z(t) \cdot z} \quad (\text{II.19})$$

- où  $Q_z(t)$  est la quantité de chaleur dégagée par les réactions pouzzolaniques jusqu'à une échéance  $t$  donnée (en J),  
 $z_r(t)$  la quantité de pouzzolane ayant réagi (en g),  
 $z$  la quantité de pouzzolane introduite dans l'éprouvette (en g),  
 $\alpha_z(t)$  le degré d'activité pouzzolanique à l'échéance  $t$  (en g/g).

Dans un premier temps, on a tenté d'utiliser les résultats d'essais sur des bétons contenant une pouzzolane. La quantité de chaleur totale dégagée par les réactions d'hydratation et les réactions pouzzolaniques était mesurée au cours d'un essai de calorimétrie adiabatique sur béton. On avait alors :

$$Q(t) = Q_c(t) + Q_z(t) \quad (\text{II.20})$$

- où  $Q(t)$  est la quantité totale de chaleur dégagée par l'ensemble des réactions jusqu'à l'échéance  $t$  (en J),  
 $Q_c(t)$  celle dégagée par les réactions d'hydratation du ciment (en J),  
 $Q_z(t)$  celle dégagée par les réactions pouzzolaniques (en J).

La mesure du degré d'hydratation du ciment (voir § 0) et la connaissance de sa chaleur d'hydratation (voir § 3.2) permettaient d'estimer la quantité de chaleur  $Q_c(t)$  :

$$Q_c(t) = \alpha_c(t) \cdot c \cdot q_c \quad (\text{II.21})$$

D'où :



$$Q_z(t) = Q(t) - \alpha_c(t) \cdot c \cdot q_c \quad (\text{II.22})$$

Une fois le degré d'activité pouzzolanique mesuré (voir § 0), on pouvait alors évaluer la valeur de  $q_z$ . Cette méthode avait, toutefois, l'inconvénient de reporter sur la valeur de  $q_z$  l'ensemble des incertitudes existant sur les valeurs des autres données, amenant à une imprécision d'un ordre de grandeur parfois largement supérieur à celui de la valeur obtenue pour  $q_z$  !

On a donc conçu une méthode de mesure directe de la chaleur dégagée par la réaction pouzzolanique en adaptant l'essai de calorimétrie adiabatique sur béton à une pâte de pouzzolane et de chaux. Cette méthode a déjà été évoquée aux paragraphes 1.2.2 et 2.3.1 et est détaillée en annexe E. On l'a appliquée à l'ensemble des pouzzolanes (fumées de silice et cendres volantes) à l'exception de la fumée de silice non densifiée de Laudun ( $fs_b$ ), identique d'un point de vue chimique à celle densifiée de Laudun ( $fs_a$ ). Le cas de la fumée de silice  $fs_a$  a été traité de façon légèrement différente<sup>27</sup> des autres pouzzolanes puisque sa chaleur massique de réaction a été mesurée au cours des essais préparatoires ayant conduit à la construction de la méthode présentée en annexe E.

#### Précision

L'incertitude attachée au résultat est de l'ordre de 5 % pour une fumée de silice mais peut atteindre 25 % pour une cendre<sup>28</sup>. On peut alors abaisser cette valeur en répétant l'essai.

### **3.4 Degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique**

Le cahier des charges de l'étude expérimentale prévoyait la mesure du degré d'hydratation du ciment et du degré d'activité pouzzolanique de la fumée de silice ou de la cendre volante dans des bétons de rapports e/c et z/c variés, à une échéance correspondant à un état d'hydratation le plus proche possible de l'état « final », et ce en utilisant deux types de ciments de teneurs en  $C_3A$  différentes.

On a utilisé quatre méthodes différentes pour mesurer ces degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique. Elles sont parfois complémentaires. Ces essais ont, de toute façon, permis de les comparer entre elles. Une première approche a consisté à exploiter les résultats disponibles de calorimétrie sur béton. Cette méthode permet d'obtenir le degré d'hydratation du ciment dans des bétons sans pouzzolane, mais ne donne qu'une information globale sur le degré d'hydratation du ciment et le degré d'activité pouzzolanique dans des bétons contenant une fumée de silice ou une cendre volante. On a appliqué cette méthode à l'ensemble des formules testées en calorimétrie adiabatique. La deuxième méthode a consisté à utiliser des résultats de diffractométrie des rayons X pour calculer le degré d'hydratation du ciment. La troisième a permis de déterminer le degrés d'activité pouzzolanique sur la base de résultats d'analyses chimiques et thermiques. Enfin, par des essais de RMN du silicium et de l'aluminium, on a pu estimer simultanément les degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique.

Par ailleurs, pour mener à bien la méthode de détermination de la chaleur de réaction des pouzzolanes détaillée au paragraphe précédent, il a été nécessaire de déterminer le degré d'activité pouzzolanique de la fumée de silice ou de la cendre volante dans la pâte à la fin de l'essai calorimétrique. Des essais d'analyses chimiques et thermiques ainsi que de RMN ont été réalisés dans ce sens sur l'ensemble des pâtes testées en calorimétrie.

<sup>27</sup> Essentiellement en ce qui concerne la composition de l'échantillon (voir annexe C).

<sup>28</sup> Voir en annexe E.

### 3.4.1 Utilisation de résultats calorimétriques

Dans un béton où la seule source de chaleur est l'hydratation du ciment, on a vu qu'on avait, en conditions adiabatiques :

$$Q_c(t) = \alpha_c(t) \cdot c \cdot q_c \quad (\text{II.23})$$

Si la valeur de  $q_c$  est constante et connue, l'essai de calorimétrie adiabatique – via la donnée de la valeur de  $Q(t)/c$  – permet alors de suivre le degré d'hydratation du ciment :

$$\alpha_c(t) = \frac{Q_c(t)}{c \cdot q_c} \quad (\text{II.24})$$

La valeur finale du degré d'hydratation du ciment est donc reliée directement à la quantité de chaleur totale  $Q_c(\infty)$  dégagée au cours de l'hydratation :

$$\alpha_c(\infty) = \frac{Q_c(\infty)}{c \cdot q_c} \quad (\text{II.25})$$

Toutefois, lorsque  $q_c$  a été déterminée par la formule II.9 sur la base de résultats calorimétriques d'un béton donné à un instant  $t$  donné, le calcul de  $\alpha_c(\infty)$  se résume, pour ce même béton, à une simple « règle de trois » :

$$\alpha_c(\infty) = \frac{Q_c(\infty)}{c \cdot q_c} = \alpha_c(t) \cdot \frac{Q_c(\infty)}{Q_c(t)} = \alpha_c(t) \cdot \frac{\Delta\theta(\infty)}{\Delta\theta(t)} \quad (\text{II.26})$$

Les valeurs finales  $Q_c(\infty)$  et  $\Delta\theta(\infty)$  ont été déterminées par extrapolation de la courbe d'élévation de température<sup>29</sup>. Cette méthode a été appliquée sur l'ensemble des bétons ne contenant pas de pouzzolane :  $c_a30$ ,  $c_a35$ ,  $c_a45$ ,  $c_a55$  et  $c_a65$ , ainsi que  $c_b25$ ,  $c_b45$ .

Lorsque le mélange contient une pouzzolane en plus du ciment, on se retrouve avec une unique donnée, la chaleur dégagée par le mélange, pour déterminer deux inconnues que sont les degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique des deux liants. En considérant les valeurs finales, cela donne :

$$\begin{aligned} Q(\infty) &= Q_c(\infty) + Q_z(\infty) \\ &= \alpha_c(\infty) \cdot c \cdot q_c + \alpha_z(\infty) \cdot z \cdot q_z \end{aligned} \quad (\text{II.27})$$

Cependant, en divisant la valeur finale  $Q(\infty)/c$  issue de l'essai de calorimétrie adiabatique par la chaleur massique d'hydratation du ciment, on obtient une expression dans laquelle un terme proportionnel au produit  $z/c \cdot \alpha_z(\infty)$  s'ajoute à la valeur finale du degré d'hydratation du ciment. Ce rapport a été noté  $B(\infty)$  dans la suite :

$$B(\infty) = \frac{Q(\infty)}{c \cdot q_c} = \alpha_c(\infty) + z/c \cdot \frac{q_z}{q_c} \cdot \alpha_z(\infty) \quad (\text{II.28})$$

Si la valeur finale du degré d'hydratation du ciment ne dépendait pas du rapport  $z/c$ , l'expression précédente permettrait de mesurer directement l'influence de  $z/c$  sur la valeur de  $\alpha_z(\infty)$ . Toutefois, on a vu que la présence de pouzzolane influence le degré d'hydratation du ciment. L'expression précédente permet donc de suivre globalement les deux influences de  $z/c$  : sur  $\alpha_c(\infty)$  et sur  $\alpha_z(\infty)$ .

<sup>29</sup> Voir annexe F.

L'ensemble des résultats calorimétriques relatifs aux bétons contenant des pouzzolanes ont été exploités sous cette forme.

### Précision

L'incertitude sur le calcul de  $\alpha_c(\infty)$  déterminé sur des bétons avec ciment seul est la suivante :

$$\frac{\delta[\alpha_c(\infty)]}{\alpha_c(\infty)} = \sqrt{\left\{ \frac{\delta[Q_c(\infty)/c]}{Q_c(\infty)/c} \right\}^2 + \left( \frac{\delta q_c}{q_c} \right)^2} \quad (\text{II.29})$$

Lorsque  $q_c$  a été déterminée par une simple « règle de trois », l'incertitude sur le rapport des élévations de température  $\Delta\theta(\infty)/\Delta\theta(t)$  n'est plus liée qu'aux incertitudes sur les valeurs  $\theta(\infty)$  et  $\theta(t)$  (les incertitudes sur la valeur initiale  $\theta_0$  et sur le défaut d'adiabatisme, intervenant dans les deux termes du rapport, se traduisent par une incertitude du second ordre sur le résultat).

$$\frac{\delta[\alpha_c(\infty)]}{\alpha_c(\infty)} = \sqrt{\left[ \frac{\delta\alpha_c(t)}{\alpha_c(t)} \right]^2 + \left[ \frac{\delta\theta(\infty)}{\Delta\theta(\infty)} \right]^2 + \left[ \frac{\delta\theta(t)}{\Delta\theta(t)} \right]^2} \quad (\text{II.30})$$

On a estimé l'incertitude liée à l'extrapolation à environ 5 % de l'élévation de température et l'incertitude sur la valeur mesurée de  $\theta(t)$  est faible (< 1 %).

Pour les bétons avec pouzzolane, la grandeur B n'a été utilisée que pour des interprétations qualitatives. Il n'a pas été jugé utile d'en déterminer l'incertitude.

### **3.4.2 Utilisation des résultats de DRX et d'analyses chimiques et thermiques**

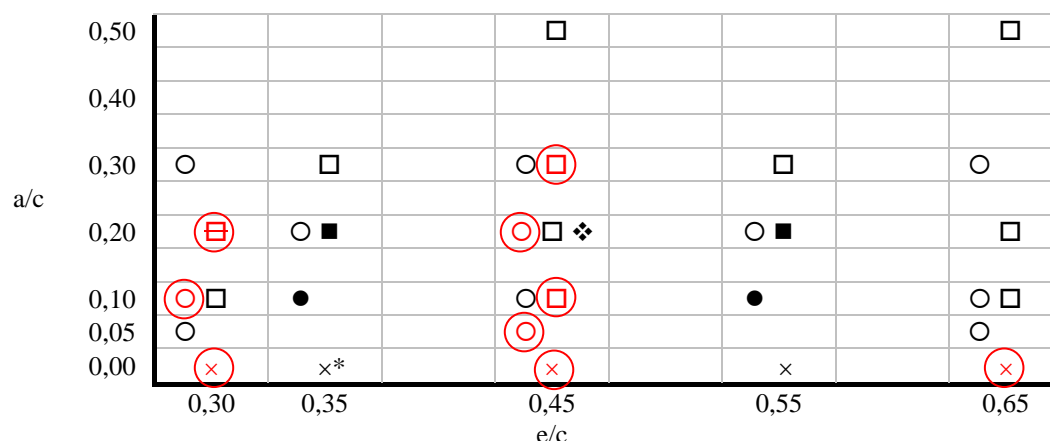
Les résultats de diffractométrie des rayons X ont permis de déterminer le degré d'hydratation du ciment, alors que ceux d'analyses chimiques et thermiques ont été utilisés pour estimer le degré d'activité pouzzolanique pour quelques formules contenant une pouzzolane, ainsi que pour l'ensemble des pâtes de pouzzolane et de chaux.

Les onze formules de bétons sur lesquelles ces essais ont été effectués, et qui avaient été auparavant testées en calorimétrie adiabatique, sont les suivantes :

- $c_a30, c_a45, c_a65,$
- $c_a30fs_a10, c_a45fs_a05, c_a45fs_a20,$
- $c_a30cv_a20, c_a45cv_a10, c_a45cv_a30,$
- $c_a45cv_b10, c_a45cv_b30,$

Pour les situer dans l'ensemble des formules testées en calorimétrie adiabatique, on les a signalées dans le tableau II.12 en les entourant.

**Tableau II.12.** Bétons (entourés) sur lesquels on a mesuré les degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique des liants par analyses chimique et thermique et par DRX (○  $f_{s_a}$  ; ●  $f_{s_b}/f_{s_c}/f_{s_d}$  ; ◻  $cv_a$  ; ◻  $cv_a/cv_b$  ; ■  $cv_c/cv_d/cv_e$  ; ✦  $fc$  ; tous béton sauf \* béton et mortier)



### Degré d'hydratation du ciment

Le degré d'hydratation du ciment se calcule sur la base des degrés d'hydratation respectifs des différentes phases réactives<sup>30</sup> :

$$\alpha_c = \frac{\sum_{\substack{i = \text{phases} \\ \text{réactives}}} \varphi_i \cdot \alpha_i}{\sum_{\substack{i = \text{phases} \\ \text{réactives}}} \varphi_i} \quad (\text{II.31})$$

où  $\alpha_c$  est le degré d'hydratation du ciment (en g/g),  
 $\varphi_i$  la proportion massique de la phase réactive  $i$  dans le ciment (en g/g),  
 $\alpha_i$  son degré d'hydratation (en g/g).

Le résultat de diffractométrie des rayons X<sup>31</sup> permet de calculer le degré d'hydratation de  $C_3S$  au moment de l'analyse. Ce dernier se calcule comme suit :

$$\alpha_{C_3S} = \frac{p_{C_3S h}}{p_{C_3S}(0)} = 1 - \frac{p_{C_3S}}{p_{C_3S}(0)} = 1 - \frac{p_{C_3S}}{c \cdot \varphi_{C_3S}} \quad (\text{II.32})$$

où  $\alpha_{C_3S}$  est le degré d'hydratation du  $C_3S$  (en g/g),  
 $p_{C_3S h}$  la proportion massique de  $C_3S$  hydraté dans l'échantillon (en g/g),  
 $p_{C_3S}(0)$  celle de  $C_3S$  présent dans l'échantillon avant hydratation (en g/g),  
 $p_{C_3S}$  celle de  $C_3S$  anhydre encore présent dans l'échantillon (en g/g),  
 $c$  celle de ciment dans l'échantillon (en g/g),  
 $\varphi_{C_3S}$  la proportion massique de  $C_3S$  dans le ciment (en g/g).

<sup>30</sup> Voir § 1.2.1 du chapitre I.

<sup>31</sup> Le  $C_3S$  étant une phase cristallisée, on peut le détecter par DRX. Ce n'est par contre pas le cas des pouzzolanes qui se présentent essentiellement sous forme vitreuse non décelable. C'est pourquoi cette méthode n'a pas permis de mesurer le degré d'activité pouzzolanique.

La méthode de DRX dite "méthode des ajouts dosés" permet de déterminer la valeur du rapport  $r = p_{C_3S} / \varphi_{C_3S}$  dans l'échantillon, et donc le degré d'hydratation de  $C_3S$ . Les degrés d'hydratation des autres phases ne sont a priori pas connus. Toutefois, en cherchant à traduire les différences existant entre les cinétiques d'hydratation des différentes phases<sup>32</sup>, on a formulé les hypothèses suivantes : au moment de l'analyse, le  $C_3A$  et le gypse ont déjà entièrement réagi, le  $C_2S$  et le  $C_4AF$  s'étant, eux, hydratés deux fois moins<sup>33</sup> que le  $C_3S$  :

$$\begin{cases} \alpha_{C_2S} = \alpha_{C_4AF} = \frac{\alpha_{C_3S}}{2} \\ \alpha_{C_3A} = \alpha_{C\bar{S}H_2} = 1 \end{cases} \quad (II.33)$$

On peut alors calculer le degré d'hydratation du ciment. Les résultats sont donnés en annexe G.

### Précision

Ici, l'incertitude sur  $\alpha_c$  résulte des incertitudes sur les teneurs en phases du ciment (qui dépendent des incertitudes sur les teneurs  $O_j$  du ciment en oxydes<sup>34</sup>), sur le degré d'hydratation de  $C_3S$  et de la pertinence des hypothèses faites sur les degrés d'hydratation des autres phases qu'on a traduit en incertitudes relatives sur ces valeurs (voir ci-dessous). En définitive :

$$\alpha_c = f(O_j, \alpha_i) \quad (II.34)$$

Les variables n'étant pas corrélées, on a :

$$\delta\alpha_c = \sqrt{\sum_j \left( \frac{\partial f}{\partial O_j} \cdot \delta O_j \right)^2 + \sum_i \left( \frac{\partial f}{\partial \alpha_i} \cdot \delta \alpha_i \right)^2} \quad (II.35)$$

Par ailleurs :

$$\frac{\partial f}{\partial O_j} = \sum_i \frac{\partial f}{\partial \varphi_i} \cdot \frac{\partial \varphi_i}{\partial O_j} \quad (II.36)$$

Avec<sup>35</sup> :

$$\varphi_i = \sum_j A_{ij} \cdot O_j \quad (II.37)$$

D'où :

$$\delta\alpha_c = \sqrt{\sum_j \left[ \left( \sum_i A_{ij} \cdot \frac{\partial f}{\partial \varphi_i} \right)^2 \cdot \delta O_j^2 \right] + \sum_i \left( \frac{\partial f}{\partial \alpha_i} \cdot \delta \alpha_i \right)^2} \quad (II.38)$$

<sup>32</sup> Voir § 1.1.1 du chapitre I.

<sup>33</sup> Ce choix d'une proportion forfaitaire est certes réducteur mais permet de simplifier le calcul sans entraîner d'imprécision inacceptable.

<sup>34</sup> Les teneurs du ciment en phases étant des variables corrélées (par exemple, plus il y a de  $C_2S$ , moins il y a de  $C_3S$ ), le calcul des incertitudes sur les teneurs en phases devenait ardu. On a donc fait le choix de « remonter » jusqu'aux teneurs en oxydes – qui sont elles non corrélées – pour faciliter le calcul d'incertitudes.

<sup>35</sup> Voir annexe B.

Dans cette expression :

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi_i} = \frac{1}{\sum_k \varphi_k} \cdot \left[ \alpha_i - \frac{\sum_k (\alpha_k \cdot \varphi_k)}{\sum_k \varphi_k} \right] \quad (\text{II.39})$$

$$\frac{\partial f}{\partial \alpha_i} = \frac{\varphi_i}{\sum_k \varphi_k} \quad (\text{II.40})$$

D'où, en définitive :

$$\delta \alpha_c = \frac{1}{\sum_k \varphi_k} \cdot \sqrt{\sum_j \left\langle \left\{ \sum_i A_{ij} \cdot \left[ \alpha_i - \frac{\sum_k (\alpha_k \cdot \varphi_k)}{\sum_k \varphi_k} \right] \right\}^2 \cdot \delta O_j^2 \right\rangle + \sum_i (\varphi_i \cdot \delta \alpha_i)^2} \quad (\text{II.41})$$

Pour ce calcul :

- Les incertitudes  $\delta O_j$  sur les teneurs du ciment en oxydes sont données au paragraphe 2.4 Analyse chimique.
- L'incertitude  $\delta c$  sur la teneur de l'échantillon en ciment est liée à l'échantillonnage. Les valeurs correspondant aux différentes formules de béton testées, et leur mode de calcul, sont donnés en annexe K.
- L'incertitude  $\delta r$  sur le rapport « r » dépend de la dispersion des mesures effectuées dans la méthode des ajouts dosés<sup>36</sup>. Les valeurs correspondant aux différentes formules de béton testées sont données en annexe G.
- On a estimé l'incertitude sur les valeurs des degrés d'hydratation des phases à 5 % pour le C<sub>3</sub>A et le gypse, et à 50 % pour le C<sub>2</sub>S et le C<sub>4</sub>AF (la valeur élevée de cette dernière incertitude découle du caractère forfaitaire du calcul des degrés d'hydratation de C<sub>2</sub>S et de C<sub>4</sub>AF). En ce qui concerne C<sub>3</sub>S, son degré d'hydratation dépendant de la proportion c de ciment dans l'échantillon et du rapport  $r = p_{C_3S} / \varphi_{C_3S}$ , et ces variables étant non corrélées, on a :

$$\delta \alpha_{C_3S} = \sqrt{\left( \frac{\partial \alpha_{C_3S}}{\partial r} \cdot \delta r \right)^2 + \left( \frac{\partial \alpha_{C_3S}}{\partial c} \cdot \delta c \right)^2} = \sqrt{\left( \frac{\delta r}{c} \right)^2 + \left( \frac{r \cdot \delta c}{c^2} \right)^2} \quad (\text{II.42})$$

#### Degré d'activité pouzzolanique

Le degré d'activité pouzzolanique d'une fumée de silice ou d'une cendre volante se calcule sur la base des degrés d'activité pouzzolanique respectifs des différentes composantes réactives (silice pour une fumée de silice, silice et alumine pour une cendre)<sup>37</sup> :

<sup>36</sup> Voir dans le présent chapitre § 2.6 Diffractométrie des rayons X (p.67).

<sup>37</sup> Voir au chapitre I § 1.2.1 Bétons et mortiers de granulats calcaires (p.).

$$\alpha_z = \frac{\sum_{\substack{i = \text{phases} \\ \text{réactives}}} \varphi_i^z \cdot \alpha_i}{\sum_{\substack{i = \text{phases} \\ \text{réactives}}} \varphi_i^z} \quad (\text{II.43})$$

où  $\alpha_z$  est le degré d'activité pouzzolanique de la pouzzolane (en g/g),  
 $\alpha_i$  celui de la composante réactive i (en g/g),  
 $\varphi_i^z$  la proportion massique de cette dernière dans la pouzzolane (en g/g).

En exploitant les résultats d'analyses chimique et thermique (voir ci-dessous), on a déterminé dans chaque échantillon testé les teneurs massiques en pouzzolane ayant réagi ( $p_{z-r}$ ) et en pouzzolane n'ayant pas réagi ( $p_{z-nr}$ ). La première a permis de calculer la quantité ( $p_{z*-r}$ ) de composantes réactives ayant réagi :

$$p_{z*-r} = p_{z-r} \cdot \sum_{\substack{i = \text{phases} \\ \text{réactives}}} \varphi_i^{z-r} \quad (\text{II.44})$$

où  $p_{z*-r}$  est la teneur de l'échantillon en composantes réactives ayant réagi (en g/g),  
 $p_{z-r}$  la teneur de l'échantillon en pouzzolane ayant réagi (en g/g),  
 $p_{z-nr}$  la teneur de l'échantillon en pouzzolane n'ayant pas réagi (en g/g),  
 $\varphi_i^{z-r}$  la teneur de la pouzzolane ayant réagi en composante réactive i = S ou A (en g/g).

On a ensuite calculé la teneur totale ( $p_z$ ) de l'échantillon en pouzzolane, dont on a déduit la teneur ( $p_{z*}$ ) de l'échantillon en composantes réactives :

$$p_z = p_{z-r} + p_{z-nr} \quad (\text{II.45})$$

et

$$p_{z*} = p_z \cdot \sum_{\substack{i = \text{phases} \\ \text{réactives}}} \varphi_i^z = (p_{z-r} + p_{z-nr}) \cdot \sum_{\substack{i = \text{phases} \\ \text{réactives}}} \varphi_i^z \quad (\text{II.46})$$

où  $p_z$  est la teneur totale de l'échantillon en pouzzolane (en g/g),  
 $p_{z*}$  la teneur de l'échantillon en composantes réactives (en g/g),  
 $\varphi_i^z$  la teneur de la pouzzolane anhydre en composante réactive i = S ou A (en g/g).

La teneur d'une pouzzolane anhydre en une composante réactive est égale au produit de la teneur de la pouzzolane anhydre en verre (100 % pour les fumées de silice) par la teneur du verre en cette composante réactive :

$$\varphi_i^z = \varphi_v^z \cdot \varphi_i^v \quad (\text{II.47})$$

où  $\varphi_v^z$  est la teneur de la pouzzolane anhydre en verre (en g/g),  
 $\varphi_i^v$  la teneur du verre en composante réactive i = S ou A (en g/g)<sup>38</sup>.

<sup>38</sup> Voir annexe A.

Le degré d'activité pouzzolanique est alors égal au rapport entre la teneur de l'échantillon en composantes réactives ayant réagi et la teneur de l'échantillon en composantes réactives :

$$\alpha_z = \frac{\sum_{\substack{i = \text{phases} \\ \text{réactives}}} \varphi_i^z \cdot \alpha_i}{\sum_{\substack{i = \text{phases} \\ \text{réactives}}} \varphi_i^z} = \frac{p_{z^*-r}}{p_{z^*}} = \frac{p_{z-r} \cdot \sum_{\substack{i = \text{phases} \\ \text{réactives}}} \varphi_i^{z-r}}{(p_{z-r} + p_{z-nr}) \cdot \sum_{\substack{i = \text{phases} \\ \text{réactives}}} \varphi_i^z} \quad (\text{II.48})$$

Comme il a été dit plus haut, les teneurs massiques des échantillons en pouzzolane ayant réagi et en pouzzolane n'ayant pas réagi ( $p_{z-r}$  et  $p_{z-nr}$ ) ont été évaluées en exploitant des résultats d'analyses chimique et thermique.

L'analyse chimique d'un échantillon, mis en solution par une attaque à l'acide nitrique de normalité 0,25 N, associée à une analyse thermique, permet de connaître les teneurs massiques –  $\varphi_j$  – de l'échantillon en différents éléments :

- oxydes solubles ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{MnO}$ ),
- résidu insoluble,
- $\text{CO}_2$ ,
- eau (totale).

Ainsi, par cette méthode, on donne du matériau une « image » chimique sous la forme d'un vecteur  $\Phi$  constitué des 13 valeurs  $\varphi_j$  précédentes.

#### *Cas des analyses sur bétons (contenant une pouzzolane)*

On considère un échantillon de béton comme un ensemble de différents constituants ayant des images chimiques constantes dans le temps, mais dont les proportions dans le béton évoluent avec l'hydratation. Ces constituants sont :

- le gravillon
- le sable
- le ciment anhydre
- le ciment hydraté<sup>39</sup>
- l'eau libre
- l'eau des hydrates
- la pouzzolane n'ayant pas réagi
- la pouzzolane ayant réagi

Si  $\Phi_b$  est l'image chimique d'un béton à un instant donné,  $\Phi_i$  sont celles de ses différents constituants, et  $p_i$  sont les proportions massiques de ces derniers dans le béton à l'instant considéré, alors la somme des images chimiques  $\Phi_i$  pondérées par les proportions  $p_i$  est a priori égale à l'image chimique  $\Phi_b$  du béton :

$$\sum_i (p_i \cdot \Phi_i) = \Phi_b \quad (\text{II.49})$$

Par ailleurs, la somme des proportions  $p_i$  est égale à 1 :

$$\sum_i p_i = 1 \quad (\text{II.50})$$

<sup>39</sup> La chaux produite au cours de l'hydratation des silicates du ciment, qu'elle ait été ou non consommée dans la réaction pouzzolanique, a été incluse dans la quantité de « ciment hydraté ».



En ajoutant aux images chimiques  $\Phi_b$  et  $\Phi_i$  une quatorzième composante égale à 1, on résume les deux dernières équations à la première d'entre elles.

On cherche ici à déterminer les proportions de certains constituants du béton, en l'occurrence celles de pouzzolane ayant réagi et de pouzzolane n'ayant pas réagi. Or, d'après les équations ci-dessus, les proportions  $p_i$  des différents constituants se retrouvent être, une fois connues les images chimiques du béton et de ses constituants, les inconnues d'un système linéaire de 14 équations à 8 inconnues. Il serait donc envisageable de calculer ces inconnues en résolvant le système, mais ce n'est pas directement possible, ce dernier n'étant pas inversible puisque les différentes images chimiques  $\Phi_i$  ne constituent pas un système linéairement indépendant. En effet, les images chimiques du ciment anhydre et du ciment hydraté sont identiques<sup>40</sup>, et c'est naturellement également le cas pour celles de l'eau libre et l'eau des hydrates. Par contre, et c'est ce qui permet de mesurer par cette méthode le degré d'avancement de la réaction pouzzolanique, la pouzzolane ayant réagi et celle n'ayant pas réagi ont des images chimiques très différentes<sup>41</sup>. Ces dernières constituent, avec les images chimiques du ciment (anhydre ou hydraté), de l'eau (libre ou liée), du sable (silico-calcaire) et du gravillon (calcaire), un système libre. L'ensemble des images chimiques (constituants précédents et bétons) sont présentées en annexes A et H respectivement.

Le nouveau système linéaire est constitué de 14 équations à 6 inconnues, et son rang est égal à 6. Il possède donc au plus une solution. Comme il en existe au moins une – les proportions réelles des constituants dans le béton –, cette solution est unique. En réalité, les résultats des analyses chimique et thermique sont entachés d'une certaine incertitude. Cela fait que le système précédent se retrouve, en pratique, sans solution. Faute de pouvoir trouver les valeurs des  $p_i$  égalisant les deux membres de l'équation II.49, on a cherché celles minimisant un écart quadratique total. Cependant, la quatorzième équation du système (équation II.50) doit être de toute façon vérifiée. On a donc exprimé l'une des proportions (celle de l'eau,  $p_e$ ) en fonction des autres avant de la réintroduire dans le système, ce qui a réduit ce dernier à 13 équations et à 5 inconnues :

$$\sum_{i \neq e} [p_i \cdot (\Phi_i - \Phi_e)] = (\Phi_b - \Phi_e) \quad (\text{II.51})$$

En appelant  $Y_b$  la différence  $(\Phi_b - \Phi_e)$  et  $Y_i$  les différences  $(\Phi_i - \Phi_e)$ , le système devient :

$$\sum_{i \neq e} (p_i \cdot Y_i) = Y_b \quad (\text{II.52})$$

On a alors cherché les valeurs des  $p_i$  minimisant l'écart quadratique entre les deux membres de l'équation précédente, c'est à dire le carré de la norme de la différence.

<sup>40</sup> Le ciment hydraté, comme le ciment anhydre, est complètement soluble dans l'acide nitrique de normalité 0,25 N. C'est la raison pour laquelle la méthode basée sur les résultats d'analyses chimique et thermique ne permet pas d'évaluer le degré d'hydratation du ciment.

<sup>41</sup> La pouzzolane ayant réagi se dissout totalement dans l'acide nitrique (0,25 N) et son image chimique contient essentiellement de la silice (et de l'alumine dans le cas d'une cendre volante) alors que la pouzzolane qui n'a pas réagi est très peu soluble et présente une image chimique contenant principalement du résidu insoluble. Pour obtenir les images chimiques des pouzzolanes ayant et n'ayant pas réagi, on a fait les hypothèses suivantes :

- celle de la pouzzolane ayant réagi est identique à celle de la pouzzolane anhydre complètement solubilisée après fusion au tetraborate de lithium,
- celle de la pouzzolane n'ayant pas réagi est identique à celle de la pouzzolane brute.

Cela revient également à supposer que la phase réactive (la phase vitreuse en l'occurrence) a la même composition que la partie non réactive (l'ensemble des phases cristallisées) et donc que la totalité. Bien qu'inexactes stricto sensu car simplificatrices, ces hypothèses n'ont pas semblé excessives.

D'un point de vue vectoriel, le problème revient à déterminer les coordonnées du vecteur  $Y_b$  dans le sous-espace vectoriel engendré par les 5 vecteurs  $Y_i$ .  $Y_b$  n'appartenant pas, en définitive, à cet espace vectoriel, les  $p_i$  que l'on choisit sont les coordonnées de sa projection orthogonale sur cet espace. Et une des propriétés du vecteur projeté est d'être celui de l'espace vectoriel pour lequel la norme de la différence avec le vecteur d'origine est minimale.

On peut aborder le problème sous un autre angle. En effet, pour chaque élément  $j$  parmi les 13 des vecteurs  $Y$ , on a :

$$\sum_{i \neq b} (p_i \cdot Y_{ij}) = Y_{bj} \quad (\text{II.53})$$

Les proportions  $p_i$  sont donc aussi les coefficients de l'équation de l'hyperplan de régression linéaire<sup>42</sup> d'un nuage constitué de 13 points dans un espace à 6 dimensions, chaque point ayant pour coordonnées  $(Y_{1j}, Y_{2j}, \dots, Y_{5j}, Y_{bj})$ . C'est, en définitive, cette approche qu'on a choisi d'adopter puisqu'elle permet de déterminer par la même occasion les estimations des écarts types sur les coefficients  $p_i$ .

#### *Cas des analyses sur pâte de pouzzolane et de chaux*

Dans le cas des pâtes de pouzzolane et de chaux, le problème est identique à celui posé pour les bétons mais avec des constituants différents. Pour les pâtes de fumée de silice, ceux-ci sont :

- la fumée de silice ayant réagi,
- la fumée de silice n'ayant pas réagi,
- la chaux totale (cas identique à celui, vu plus haut, du ciment dans les bétons),
- l'eau totale (idem).

Le système final est alors de 12 équations<sup>43</sup> à 4 inconnues. Pour les pâtes de cendre volante, on a remarqué que la dissolution de la cendre n'était pas congruente en silice (S) et en alumine (A) dans la réaction pouzzolanique. Contrairement aux analyses sur bétons, il était ici possible de « doser » séparément les parties siliceuse et alumineuse<sup>44</sup>. Pour cela, on leur a attribué des images chimiques fictives construites comme indiqué dans le tableau II.13. Cela a permis d'obtenir les teneurs des échantillons étudiés en cendre volante n'ayant pas réagi et en fractions siliceuse et alumineuse ayant réagi. D'où la liste des constituants :

- la cendre volante n'ayant pas réagi,
- la fraction siliceuse ayant réagi,
- la fraction alumineuse ayant réagi,
- la chaux totale,
- l'eau totale.

<sup>42</sup> Cet hyperplan passe par l'origine de l'espace puisque son équation ne comporte pas de terme constant.

<sup>43</sup> Le  $\text{CO}_2$  n'apparaissant qu'en quantités négligeables dans ces pâtes, on a considéré la valeur globale de perte au feu sans distinguer l'eau de l'éventuel dioxyde de carbone.

<sup>44</sup> Le fait de scinder le vecteur « pouzzolane ayant réagi » en deux vecteurs « partie siliceuse » et « partie alumineuse » s'accompagne ici de l'augmentation du rang du système ce qui n'aurait pas été le cas pour les bétons contenant une pouzzolane.

**Tableau II.13.** Construction des images chimiques des fractions siliceuse et alumineuse d'une cendre volante entièrement solubilisée à partir de celle de la cendre

	cendre volante	⇒	fraction siliceuse	fraction alumineuse
SiO <sub>2</sub>	φ <sub>S</sub>		φ <sub>S</sub> + φ <sub>A</sub>	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	φ <sub>A</sub>		0	φ <sub>S</sub> + φ <sub>A</sub>
:	:	⇒	:	:
autres	φ <sub>i</sub>		φ <sub>i</sub>	φ <sub>i</sub>
:	:		:	:
proportion	100 %	⇒	φ <sub>S</sub> / (φ <sub>S</sub> + φ <sub>A</sub> )	φ <sub>A</sub> / (φ <sub>S</sub> + φ <sub>A</sub> )

Le système d'équations en comporte donc toujours 12 mais cette fois avec 5 inconnues. Au niveau des calculs, la prise en compte des deux fractions siliceuse et alumineuse a légèrement modifié celui de la quantité de composantes réactives ayant réagi :

$$p_{cv*-r} = p_{cvS-r} \cdot \varphi_S^{cvS-r} + p_{cvA-r} \cdot \varphi_A^{cvA-r} \quad (\text{II.54})$$

où  $p_{cv*-r}$  est la teneur de l'échantillon en composantes réactives ayant réagi (en g/g),  
 $p_{cvS-r}$  la teneur de l'échantillon en fraction siliceuse ayant réagi (en g/g),  
 $p_{cvA-r}$  la teneur de l'échantillon en fraction alumineuse ayant réagi (en g/g),  
 $\varphi_S^{cvS-r}$  la proportion de silice dans la fraction siliceuse de la cendre (en g/g),  
 $\varphi_A^{cvA-r}$  la proportion d'alumine dans la fraction alumineuse de la cendre (en g/g).

De même, la quantité totale de cendre devient :

$$p_{cv} = p_{cvS-r} + p_{cvA-r} + p_{cv-nr} \quad (\text{II.55})$$

Les images chimiques des pâtes et de la chaux – et, dans le cas des pâtes de cendre, les images chimiques des fractions siliceuse et alumineuse – sont présentées en annexe H.

### Précision

Le degré d'activité pouzzolanique s'écrit finalement :

$$\alpha_z = \frac{p_{z-r} \cdot (\varphi_S^{z-r} + \varphi_A^{z-r})}{(p_{z-r} + p_{z-nr}) \cdot \varphi_v^z \cdot (\varphi_S^v + \varphi_A^v)} = \frac{(\varphi_S^{z-r} + \varphi_A^{z-r})}{\left(1 + \frac{p_{z-nr}}{p_{z-r}}\right) \cdot \varphi_v^z \cdot (\varphi_S^v + \varphi_A^v)} \quad (\text{II.56})$$

Les variables intervenant dans le calcul étant non corrélées, on a :

$$\delta\alpha_z = \alpha_z \cdot \sqrt{\frac{\delta\varphi_S^{z-r^2} + \delta\varphi_A^{z-r^2}}{(\varphi_S^{z-r} + \varphi_A^{z-r})^2} + \left(\frac{\delta\varphi_v^z}{\varphi_v^z}\right)^2 + \frac{\delta\varphi_S^{v^2} + \delta\varphi_A^{v^2}}{(\varphi_S^v + \varphi_A^v)^2} + \frac{\left(\frac{\delta p_{z-r}}{p_{z-r}}\right)^2 + \left(\frac{\delta p_{z-nr}}{p_{z-nr}}\right)^2}{\left(\frac{p_{z-r}}{p_{z-nr}} + 1\right)^2}} \quad (\text{II.57})$$

Pour ce calcul :

- Les incertitudes relatives sur  $\varphi_S^{z-r}$  et  $\varphi_A^{z-r}$  sont celles sur la silice et l'alumine de l'analyse chimique (2 %).
- Celles – relatives – sur la teneur des pouzzolanes en verre et du verre en silice et en alumine ont été estimées à 5 %.

- Celles sur les quantités de pouzzolane ayant et n'ayant pas réagi sont données par le calcul de régression linéaire (double de l'écart type sur la proportion correspondante). Dans le cas des essais sur pâte avec cendre volante, l'incertitude sur la quantité de pouzzolane ayant réagi se déduit de celles sur les fractions siliceuses et alumineuses ayant réagi :

$$p_{z-r} = p_{cvS-r} + p_{cvA-r} \quad (\text{II.58})$$

D'où :

$$\delta p_{z-r} = \sqrt{\delta p_{cvS-r}^2 + \delta p_{cvA-r}^2} \quad (\text{II.59})$$

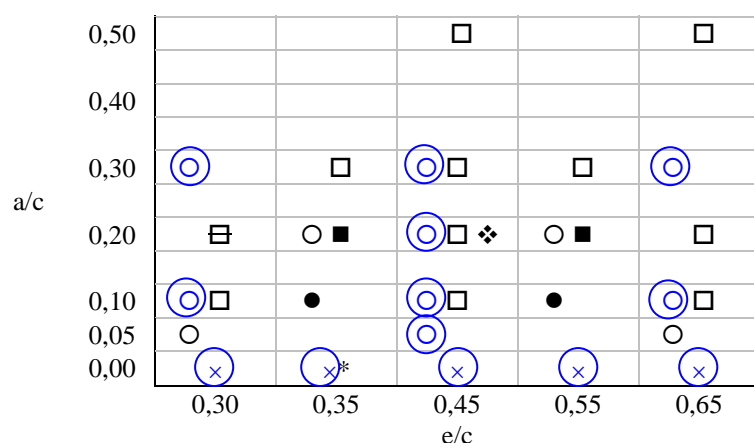
Les incertitudes  $\delta\alpha_z$  sont résumées en annexe H. Elles varient, en valeurs relatives, de 10 à 60 % sur béton et de 5 % (fumées de silice) à 10-20 % (cendres) sur les pâtes de pouzzolane et de chaux.

### 3.4.3 Utilisation des résultats de résonance magnétique nucléaire

Un des objectifs de ces essais était de comparer les résultats obtenus par RMN avec ceux de DRX et d'analyses chimique et thermique. Il était donc prévu de les réaliser sur les mêmes éprouvettes (voir tableau II.12). Cependant, les essais préliminaires sur bétons de cendre ont révélé une quantité d'éléments paramagnétiques dans ces derniers trop grande pour pouvoir les analyser par RMN<sup>45</sup>. Aucun résultat n'est donc disponible que ce soit pour les bétons de cendre ou les pâtes cendre + chaux. Les bétons de fumée de silice n'ont, par contre, pas présenté d'obstacle. On s'est donc rabattu sur ces derniers en élargissant le panel de formules testées. Les treize formules concernées sont les suivantes :

- $c_a30, c_a30fs_a10, c_a30fs_a30,$
- $c_a35,$
- $c_a45, c_a45fs_a05, c_a45fs_a10, c_a45fs_a20, c_a45fs_a30,$
- $c_a55,$
- $c_a65, c_a65fs_a10, c_a65fs_a30.$

**Tableau II.14.** Bétons (entourés) sur lesquels on a mesuré les degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique des liants par RMN (○ fsa ; ● fsb-fsc-fsd ; □ cva ; □ cva-cvb ; ■ cvc-cvd-cve ; ✦ fc ; tous béton sauf \* béton et mortier)



<sup>45</sup> On a attribué ce magnétisme excessif à la présence de 7 % d'oxyde de fer dans les cendres volantes  $cv_a$  et  $cv_b$ .

Elles sont représentées dans le tableau II.14. En ce qui concerne les pâtes de pouzzolane et de chaux, et pour les mêmes raisons que dans le cas des bétons, seules les pâtes à base des trois fumées de silice testées ( $fs_a$ ,  $fs_c$  et  $fs_d$ ) ont été étudiées.

#### RMN du $^{29}\text{Si}$ : suivi des silicates du ciment et de la silice des fumées

Cette technique a permis d'avoir des résultats quantitatifs concernant le degré d'hydratation de l'ensemble des silicates du béton ( $\text{C}_2\text{S}$  et  $\text{C}_3\text{S}$ ) et le degré d'activité pouzzolanique de la silice de l'éventuelle pouzzolane (fumée de silice). En effet, l'essai donne une répartition des noyaux de silicium entre ses différentes configurations possibles ( $Q^0$  à  $Q^4$ ) sous forme de pourcentages  $p_0$  à  $p_4$ . Le premier correspond au pourcentage de silicium présent sous forme de silicates anhydres du ciment, le dernier se rapportant à la silice de la pouzzolane n'ayant pas réagi. Les pourcentages initiaux  $p_0^{\text{ini}}$  et  $p_4^{\text{ini}}$  se calculent sur la base du rapport  $z/c$  et des teneurs en silice du ciment ( $\varphi_s^c$ ) et de la pouzzolane ( $\varphi_s^z$ ) :

$$\begin{cases} p_0^{\text{ini}} = \frac{\varphi_s^c \cdot c}{\varphi_s^c \cdot c + \varphi_s^z \cdot z} = \frac{1}{1 + \frac{\varphi_s^z}{\varphi_s^c} \cdot z / c} \\ p_4^{\text{ini}} = \frac{\varphi_s^z \cdot z}{\varphi_s^c \cdot c + \varphi_s^z \cdot z} = \frac{1}{1 + \frac{\varphi_s^c}{\varphi_s^z} \cdot z / c} \end{cases} \quad (\text{II.60})$$

En faisant l'hypothèse que le rapport  $z/c$  dans l'échantillon analysé est identique à celui du mélange, on peut alors calculer les degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique des silicates du ciment et de la silice de la pouzzolane :

$$\begin{cases} (\alpha_s)_c = 1 - \frac{p_0}{p_0^{\text{ini}}} \\ (\alpha_s)_z = 1 - \frac{p_4}{p_4^{\text{ini}}} \end{cases} \quad (\text{II.61})$$

Pour la pouzzolane, on a vu<sup>46</sup> que le degré d'activité pouzzolanique d'une fumée de silice est égal à celui de sa silice calculé ci-dessus. Pour le ciment, on fait, comme dans le cas de l'exploitation des résultats de DRX<sup>47</sup>, des hypothèses sur les degrés d'hydratation des différentes phases pour pouvoir calculer le degré d'hydratation global du ciment : au moment de l'analyse, le  $\text{C}_3\text{A}$  et le gypse se sont entièrement hydratés, le  $\text{C}_4\text{AF}$  s'étant, lui, hydraté deux fois moins que les silicates<sup>48</sup> :

$$\begin{cases} \alpha_{\text{C}_3\text{S}} = \alpha_{\text{C}_2\text{S}} = (\alpha_s)_c \\ \alpha_{\text{C}_4\text{AF}} = \frac{(\alpha_s)_c}{2} \\ \alpha_{\text{C}_3\text{A}} = \alpha_{\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2} = 1 \end{cases} \quad (\text{II.62})$$

<sup>46</sup> Voir § 1.2.1 du chapitre I.

<sup>47</sup> Voir § 2.6 du présent chapitre.

<sup>48</sup> La teneur du ciment en  $\text{C}_2\text{S}$  étant largement plus faible que celle en  $\text{C}_3\text{S}$ , cette hypothèse est pratiquement identique à celle faite dans l'analyse des résultats de DRX où on estimait que le  $\text{C}_4\text{AF}$  s'hydratait moitié moins que le  $\text{C}_3\text{S}$ .

On peut alors calculer le degré d'hydratation du ciment avec la formule II.31. Les résultats de ce calcul sont donnés en annexe J.

Dans le cas des pâtes de fumée de silice et de chaux, la quantité de ciment est nulle. On a donc  $p_4^{\text{ini}} = 1,0$  et :

$$\alpha_{fs} = (\alpha_s)_{fs} = 1 - p_4 \quad (\text{II.63})$$

### Précision

Pour les bétons, l'incertitude sur  $\alpha_c$  résulte, comme dans le cas de la DRX, de celles sur les teneurs du ciment en phases et sur les degrés d'hydratation respectifs de ces dernières. Le calcul est donc identique<sup>49</sup> à ceci près que l'incertitude sur les degrés d'hydratation des silicates dépend ici des incertitudes sur  $p_0$  et sur  $p_0^{\text{ini}}$  (voir ci-dessous). L'incertitude sur  $\alpha_z$  ne dépend elle que de celles sur  $p_4$  et  $p_4^{\text{ini}}$  :

$$\delta\alpha_z = \delta(\alpha_s)_z = \frac{p_4}{p_4^{\text{ini}}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta p_4}{p_4}\right)^2 + \left(\frac{\delta p_4^{\text{ini}}}{p_4^{\text{ini}}}\right)^2} \quad (\text{II.64})$$

Dans ces calculs, on a donc :

- pour le calcul des incertitudes sur les degrés d'hydratation des silicates :

$$\delta\alpha_{c_3s} = \delta\alpha_{c_2s} = \delta(\alpha_s)_c = \frac{p_0}{p_0^{\text{ini}}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta p_0}{p_0}\right)^2 + \left(\frac{\delta p_0^{\text{ini}}}{p_0^{\text{ini}}}\right)^2} \quad (\text{II.65})$$

- l'incertitude absolue sur  $p_0$  et  $p_4$  est de 5 %,
- les incertitudes sur les proportions initiales  $p_0^{\text{ini}}$  et  $p_4^{\text{ini}}$  dépendent de celles sur les teneurs des liants en silice (2 % relatifs) et sur le rapport z/c de l'échantillon analysé<sup>50</sup>. On montre que :

$$\begin{cases} \delta p_0^{\text{ini}} = \frac{\varphi_s^c \cdot \varphi_s^z \cdot z/c}{(\varphi_s^c + \varphi_s^z \cdot z/c)^2} \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta \varphi_s^z}{\varphi_s^z}\right)^2 + \left(\frac{\delta \varphi_s^c}{\varphi_s^c}\right)^2 + \left(\frac{\delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\delta z}{z}\right)^2} \\ \delta p_4^{\text{ini}} = \delta p_0^{\text{ini}} \end{cases} \quad (\text{II.66})$$

Pour les pâtes de fumée de silice et de chaux, l'incertitude absolue sur  $\alpha_{fs}$  est identique à celle sur  $p_4$  : 5 %.

### RMN du <sup>27</sup>Al : suivi des aluminates du ciment

La RMN de l'aluminium a permis d'obtenir des résultats uniquement qualitatifs sur le degré d'hydratation des phases alumineuses (C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF) du ciment. Les résultats ont été présentés sous forme de spectres qui sont regroupés en annexe J.

On constate que ces derniers présentent des bandes de rotation<sup>51</sup> caractéristiques des expériences « MAS<sup>52</sup> » en présence d'interaction quadripolaire. En outre, les formes de raies

<sup>49</sup> Voir paragraphe 0.

<sup>50</sup> Les incertitudes sur c et z sont liées à l'échantillonnage. Ces valeurs et leur mode de calcul sont donnés en annexe K.

<sup>51</sup> Les bandes de rotations sont des « échos » visuels du spectre, appelés aussi raies « satellites », disposés de part et d'autre du centre de ce dernier.

<sup>52</sup> Magic Angle Spinning.

obtenues sur des noyaux quadripolaires ( $\text{spin} > \frac{1}{2}$ ) ne sont pas comparables aux formes de raies usuelles pour des spins  $\frac{1}{2}$  (RMN du  $^{29}\text{Si}$ ).

Malgré les résidus de raies satellites, les spectres obtenus montrent clairement la faible quantité de produits alumineux non hydratés<sup>53</sup> (70-90 ppm), la formation d'ettringite (pic intense vers 13 ppm) et l'apparition de monosulfoaluminate (vers 7-8 ppm). Par contre, il n'est pas possible de conclure quant à la présence d'autres formes d'hydrates.

En outre, le peu de dissemblance entre les spectres des différents bétons n'a pas permis de mettre en évidence une influence des rapports e/c et  $z_{fs}/c$  sur le degré d'hydratation de  $C_3A$ .

### 3.5 Caractéristiques de cinétique

Comme on l'a vu au chapitre I, la cinétique des réactions d'hydratation ou pouzzolanique est caractérisée par une énergie d'activation apparente  $E$  et une fonction  $\tilde{A}(\xi)$  à travers l'équation :

$$\dot{\xi} = \tilde{A}(\xi) \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (\text{II.67})$$

où  $\xi$  est le degré d'avancement de la réaction,  
 $E$  l'énergie d'activation apparente de la réaction (en J/mol),  
 $R$  la constante des gaz parfaits (8,31 J/mol/K),  
 $T$  la température absolue du mélange (en K).

On s'est intéressé aux réactions d'hydratation ou pouzzolaniques des différents ciments et pouzzolanes entrant dans la compositions des bétons et mortiers étudiés. Toutefois, l'énergie d'activation apparente n'a été étudiée que pour les réactions d'hydratation du ciment  $c_a$  et pour les réactions pouzzolaniques de la fumée de silice  $fs_a$  et de la cendre volante  $cv_a$ .

Les énergies d'activation ont été déterminées en suivant les méthodes présentées au chapitre I : si l'on possède  $n$  courbes  $\xi_i(t)$  associées à des histoires de température différentes  $T_i(t)$ , l'énergie d'activation est égale à la pente de la droite de régression du nuage des points d'abscisses  $1/(R \cdot T_i)$  et d'ordonnées  $-\ln(d\xi_i/dt)$  où toutes les dérivées sont calculées pour un même degré d'avancement  $\xi$  donné, et où les températures sont celles atteintes pour cette valeur de  $\xi$ . La dérivation des courbes s'est faite numériquement en identifiant la courbe localement (trois points successifs) à une parabole. En effet, si localement :

$$\xi_i(t) = a \cdot t^2 + b \cdot t + c \quad (\text{II.68})$$

alors les trois points  $(j-1)$ ,  $(j)$  et  $(j+1)$  vérifient ensemble l'équation précédente :

$$\begin{cases} \xi_i^{(j-1)} = a \cdot t^{(j-1)^2} + b \cdot t^{(j-1)} + c \\ \xi_i^{(j)} = a \cdot t^{(j)^2} + b \cdot t^{(j)} + c \\ \xi_i^{(j+1)} = a \cdot t^{(j+1)^2} + b \cdot t^{(j+1)} + c \end{cases} \quad (\text{II.69})$$

On montre alors que :

$$\dot{\xi}_i^{(j)} = 2 \cdot a \cdot t^{(j)} + b = \frac{\xi_i^{(j+1)} - \xi_i^{(j)}}{t^{(j+1)} - t^{(j)}} + \frac{\xi_i^{(j)} - \xi_i^{(j-1)}}{t^{(j)} - t^{(j-1)}} - \frac{\xi_i^{(j+1)} - \xi_i^{(j-1)}}{t^{(j+1)} - t^{(j-1)}} \quad (\text{II.70})$$

<sup>53</sup> Ce qui conforte les hypothèses faites sur les degrés d'hydratation des phases alumineuses du ciment.

Une fois connue la valeur de  $E$ , la fonction  $\tilde{A}(\xi)$  se déduit de l'une des courbes dérivée  $d\xi_i/dt$  par l'équation II.67.

Pour les réactions d'hydratation du ciment  $c_a$ , on est parti du principe que l'énergie d'activation ne dépend pas du rapport  $e/c$ . On l'a donc déterminée sur une des formules sans addition minérale ni superplastifiant ( $c_a55$ ). En plus de l'essai en calorimétrie adiabatique, trois essais de calorimétrie isotherme sur béton ont été réalisés, respectivement à 20, 30 et 50 °C environ. Les courbes  $\xi_i$  ont été construites en normalisant les courbes calorimétriques par leurs valeurs asymptotiques respectives déterminées par extrapolation. La valeur de l'énergie d'activation apparente obtenue a ensuite été utilisée pour déterminer les fonctions  $\tilde{A}(\xi)$  de l'ensemble des formules à base de ciment  $c_a$  et ne comportant pas de pouzzolane, ce qui a permis d'étudier l'influence de certains paramètres (rapport  $e/c$ , étendue du squelette, présence de superplastifiant) sur la forme de  $\tilde{A}$ . Dans le cas du ciment  $c_b$ , on a pris une valeur moyenne pour  $E$  afin d'étudier  $\tilde{A}$ . Dans cette étude de la cinétique des réactions d'hydratation des ciments, les résultats de l'essai calorimétrique semi-adiabatique de Langavant sur mortier ont également été exploités.

En ce qui concerne les réactions pouzzolaniques, l'énergie d'activation a été déterminée en exploitant, pour chacune des deux pouzzolanes, les résultats de deux essais calorimétriques effectués sur les pâtes de pouzzolane et de chaux. Un des essais est celui en calorimétrie adiabatique<sup>54</sup> utilisé pour la détermination de la chaleur massique de réaction. L'autre essai a été réalisé en calorimétrie isotherme, en utilisant le dispositif pour béton. Chacune des deux énergies d'activation apparentes (fumée de silice ou cendre volante + chaux) a ensuite permis d'étudier les fonctions  $\tilde{A}$  de l'ensemble des pouzzolanes du type correspondant. On a pu ainsi, en exploitant les résultats d'essais calorimétriques complémentaires<sup>55</sup>, évaluer l'influence du rapport pouzzolane/chaux ou de l'alcalinité de la solution aqueuse sur la cinétique des réactions pouzzolaniques.

Une fois caractérisées les cinétiques propres des réactions d'hydratation du ciment et des réactions pouzzolaniques, on a pu étudier leurs influences croisées en exploitant les résultats des essais de calorimétrie adiabatique effectués sur l'ensemble des formules contenant une pouzzolane.

### Précision

Les valeurs calculées des dérivées  $d\xi/dt$  sont entachées d'une certaine incertitude et constituent donc des variables aléatoires. L'énergie d'activation qui est égale à la pente de la droite de régression du diagramme  $[1/(R \cdot T_i) ; -\ln(d\xi_i/dt)]$  est donc également une variable aléatoire dont on peut estimer l'écart type  $\sigma_E$  [PEYBERNARD 1996]. On peut alors assimiler l'incertitude sur la valeur obtenue de l'énergie d'activation au double de la valeur estimée  $s_E$  de l'écart type  $\sigma_E$  :  $\delta E = 2 \cdot s_E$ .

## **3.6 Élévation de température finale des bétons et mortiers en conditions adiabatiques**

L'ensemble des bétons et mortiers présentés au paragraphe 1.2.1 du présent chapitre ont été testés en calorimétrie adiabatique, technique décrite au paragraphe 2.3.1. Au cours d'un essai, on mesure l'élévation de température du béton. Pour obtenir la valeur finale de cette élévation

<sup>54</sup> Les essais en calorimétrie adiabatique sur pâte de pouzzolane et de chaux sont en réalité des essais *semi* adiabatique puisque la composition de la pâte n'est pas modifiée. On ne compense donc pas la capacité thermique interne du calorimètre, alors que cette correction est faite sur béton (voir annexes D et E).

<sup>55</sup> En calorimétrie adiabatique.



de température, c'est à dire la valeur correspondant à un temps théorique infini, on a procédé par extrapolation. La méthode utilisée est détaillée en annexe F.

### Précision

L'incertitude relative liée à l'extrapolation des courbes a été estimée à 5 % en moyenne<sup>56</sup>.

### **3.7 Coefficients d'activité des additions minérales**

Pour déterminer les coefficients d'activité<sup>57</sup> à 28 jours des différentes additions minérales, on a utilisé les résistances en compression à 28 jours des mortiers normaux et modifiés présentés au paragraphe 1.2.3. Dans le cas de mortier normal, la valeur du coefficient granulaire ne dépend que de la densité du ciment. En effet, à 28 jours, on a :

$$R_{c28} = \frac{K_g \cdot R_{c28}}{E_{MP}^{0,13} \cdot \left(1 + \rho_c \cdot \frac{e+v}{c}\right)^2} \quad (II.71)$$

Et donc :

$$K_g = E_{MP}^{0,13} \cdot \left(1 + \rho_c \cdot \frac{e+v}{c}\right)^2 \quad (II.72)$$

où l'épaisseur maximale de pâte  $E_{MP}$  et le rapport  $e/c$  sont ceux d'un mortier normal, la teneur en air ayant été estimée à 2 %. La valeur obtenue de  $K_g$  associée à la résistance à 28 jours du mortier témoin ( $R_{c28}$ ) a ensuite permis, en inversant le modèle, de déterminer, sur la base des résistances à 28 jours  $f_{c28}$  des différents mortiers, les valeurs des  $k_a$  des différentes additions :

$$f_{c28} = \frac{K_g \cdot R_{c28}}{E_{MP}^{0,13} \cdot \left\{1 + \rho_c \cdot \frac{e+v}{c \cdot [1 + \varphi(28)]}\right\}^2} \quad (II.73)$$

d'où :

$$\varphi(28) = \frac{\rho_c \cdot (e+v)}{c \cdot \left(\sqrt{\frac{K_g \cdot R_{c28}}{E_{MP}^{0,13} \cdot f_{c28}}} - 1\right)} - 1 \quad (II.74)$$

Par ailleurs :

$$\varphi(28) = \varphi_0 \cdot \left[1 - \exp\left(-k_z(28) \cdot \frac{z}{c}\right)\right] \quad (II.75)$$

d'où :

$$k_z(28) = -\frac{\ln\left(1 - \frac{\varphi(28)}{\varphi_0}\right)}{z/c} \quad (II.76)$$

<sup>56</sup> Voir annexe F.

<sup>57</sup> Au sens du modèle de résistance en compression des bétons retenu à l'issue du chapitre I.

Précision

L'incertitude sur  $k_z(28)$  dépend essentiellement de celles sur  $R_{c28}$  et sur  $f_c(28)$  qui sont de 6 % chacune<sup>58</sup>. Pour éviter la dérivation fastidieuse des expressions précédentes, on peut obtenir une bonne estimation de l'intervalle d'incertitude sur  $k_z(28)$  en faisant varier le rapport  $R_{c28}/f_c(28)$  de :

$$\frac{\delta(R_{c28} / f_c28)}{R_{c28} / f_c28} = \sqrt{\left(\frac{\delta R_{c28}}{R_{c28}}\right)^2 + \left(\frac{\delta f_c28}{f_c28}\right)^2} = 8,5 \% \quad (\text{II.77})$$

---

<sup>58</sup> Voir § 2.8 du présent chapitre.



## CHAPITRE III

### MODELISATION DE L'EXOTHERMIE DES REACTIONS D'HYDRATATION ET POZZOLANQUES

<b>1. Modélisation de l'élévation de température finale du béton en conditions adiabatiques</b>	<b>95</b>
1.1 Calcul de la capacité thermique du béton	95
1.1.1 Capacité thermique d'un mélange frais	95
1.1.2 Conséquence des réactions d'hydratation et pouzzolaniques	96
1.1.3 Influence de la température	101
1.1.4 Application à l'exploitation des essais de calorimétrie adiabatique	101
1.2 Calcul de la chaleur massique d'hydratation du ciment	103
1.2.1 Calcul à partir des proportions massiques des phases	103
1.2.2 Calcul à partir de résultats de calorimétrie et de mesure du degré d'hydratation du ciment	105
1.2.3 Comparaison des méthodes	107
1.3 Calcul de la chaleur massique de réaction d'une pouzzolane avec de la chaux	108
1.4 Calcul du degré d'hydratation final du ciment et du degré d'activité pouzzolanique final d'une fumée de silice ou d'une cendre volante	109
1.4.1 Degré d'hydratation final du ciment en l'absence d'addition minérale	109
1.4.2 Degré d'activité pouzzolanique dans les liants mixtes (ciment + pouzzolane)	113
1.4.3 Degré d'hydratation du ciment dans les liants mixtes (ciment + pouzzolane)	116
1.5 Etude du modèle	122
1.5.1 Synthèse des différentes sous-parties	122
1.5.2 Domaine de validité	124
1.5.3 Précision	124
<b>2. Reconstruction de la cinétique d'hydratation d'un béton à partir de celles des réactions d'hydratation et pouzzolaniques</b>	<b>128</b>
2.1 Caractérisation de la cinétique des réactions d'hydratation des ciments $c_a$ et $c_b$	128
2.1.1 Énergie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment $c_a$	129
2.1.2 Fonction $\tilde{A}(\xi)$ des formules à base de ciment $c_a$	132
2.1.3 Etude partielle de la cinétique des réactions d'hydratation du ciment $c_b$	144
2.2 Caractérisation des cinétiques des réactions pouzzolaniques	147
2.2.1 Énergies d'activation apparentes des réactions « fumée de silice + chaux » et « cendre volante + chaux »	147
2.2.2 Fonctions $\tilde{A}(\xi)$ des réactions pouzzolaniques	150
2.3 Modélisation de la cinétique d'hydratation des bétons	154
2.3.1 Rappel du modèle	154
2.3.2 Comparaison modèle/expérience	160
<b>3. Extension des modèles au cas de bétons contenant une fumée de silice et une cendre volante</b>	<b>164</b>
<b>4. Conclusions</b>	<b>165</b>



Ce troisième chapitre a pour objet de construire un modèle d'élévation de température du béton. On a procédé en deux étapes en traitant successivement l'amplitude et la cinétique du phénomène. A chaque étape, la construction du modèle s'appuie sur une analyse de résultats expérimentaux, soit issus de l'étude expérimentale présentée au chapitre précédent, soit extraits de la littérature. La précision du modèle proposé est à chaque fois étudiée.

## 1. MODELISATION DE L'ELEVATION DE TEMPERATURE FINALE DU BETON EN CONDITIONS ADIABATIQUES

Dans cette partie, on s'attache à construire les éléments du modèle d'élévation finale de température des bétons en conditions adiabatiques. Ces éléments sont :

- la capacité thermique du béton,
- la chaleur massique d'hydratation du ciment,
- la chaleur massique de réaction des pouzzolanes,
- les degrés finaux d'hydratation du ciment et d'activité pouzzolanique de la fumée de silice ou de la cendre volante.

### 1.1 Calcul de la capacité thermique du béton

On a vu, au chapitre I, qu'il est possible d'estimer la capacité thermique d'un corps composite en fonction de sa formulation, connaissant les capacités thermiques massiques de ses constituants. On a également vu que, dans le cas d'un béton vieillissant, la capacité thermique dépend, d'une part, de l'avancement des réactions d'hydratation et, d'autre part, de la température du béton. On analyse ici ces différentes influences sur la base de données extraites de la littérature [BABUSHKIN ET AL. 1985] pour proposer un modèle donnant la capacité thermique du béton en fonction des degrés d'avancement des réactions d'hydratation et pouzzolaniques et de la température du béton. On s'intéresse également à la capacité thermique des pâtes de pouzzolane et de chaux, qui intervient dans la détermination de la chaleur massique de réaction des fumées de silice et des cendres volantes avec la chaux.

#### **1.1.1 Capacité thermique d'un mélange frais**

La formule donnant la capacité thermique d'un mélange frais s'écrit :

$$C^{th} = \sum_{i=\text{constituants}} m_i \cdot c_i^{th} \quad (\text{III.1})$$

où  $C^{th}$  est la capacité thermique du mélange (en J/°C),  
 $m_i$  la quantité de constituant i dans le mélange (en g),  
 $c_i^{th}$  la capacité thermique massique du constituant i (J/°C/g).

Babushkin et al. donnent les capacités thermiques massiques de différents composés. On a résumé dans le tableau III.1 les valeurs relatives aux constituants des bétons et des pâtes de pouzzolane et de chaux, à une température de 20 °C.

Pour les capacités thermiques des granulats siliceux, calcaires ou dolomitiques, on a pris les valeurs correspondant à SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> et MgCO<sub>3</sub> respectivement. La capacité thermique du ciment anhydre a été calculée sur la base de celles de ses phases principales – C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A,

$C_4AF$  et  $\overline{CSH_2}$  – en prenant une composition moyenne<sup>1</sup>. Celle de la fumée de silice a été prise égale à celle de la silice pure. Pour la cendre volante, on a effectué, sur les constituants principaux (silice, alumine et oxyde ferrique), la moyenne de leurs capacités thermiques massiques pondérées par des teneurs moyennes<sup>2</sup>.

**Tableau III.1** Capacités thermiques massiques à 20 °C des constituants des mélanges (en J/K/g)

	$c_i^{th}$
Granulats siliceux	0,73
calcaires	0,84
dolomitiques	0,89
Ciment anhydre	0,76
Fumée de silice	0,73
Cendre volante	0,73
Eau	4,19
Chaux <sup>3</sup>	1,26

### 1.1.2 Conséquence des réactions d'hydratation et pouzzolaniques

L'exploitation des données de Babushkin et al. indique une réduction de la capacité thermique du béton au cours des réactions d'hydratation et pouzzolaniques. En effet, quelle que soit la réaction considérée, son bilan, du point de vue de la capacité thermique, est négatif.

#### Réactions d'hydratation du ciment

La réaction d'hydratation de  $C_3S$ , d'après la stœchiométrie proposée au chapitre I<sup>4</sup>, s'écrit :



Les 4 moles d'eau du C-S-H se décomposent en 1,1 mole d'eau chimiquement liée et 2,9 moles d'eau adsorbée de capacité thermique semblable à celle de l'eau libre<sup>5</sup>. On peut donc, pour le calcul du bilan de capacité thermique, réduire la réaction d'hydratation à :



Babushkin et al. donnent les capacités thermiques massiques des réactifs et produits de cette réaction à l'exception de celle de  $C_{1,7}SH_{1,1}$ . Les données relatives à d'autres types de C-S-H sont, par contre, disponibles. Sur la figure III.1, on a représenté les capacités thermiques massiques à 20 °C des différents C-S-H en fonction de leur teneur en eau (% en masse). On y a inclus les silicates bi- et tricalcique anhydres.

On constate que, pour tous les cas sauf deux, la capacité thermique massique peut s'exprimer comme un fonction linéaire de la teneur en eau. On a donc estimé la capacité thermique massique de  $C_{1,7}SH_{1,1}$  par la formule de régression linéaire obtenue sur l'ensemble des points moins les deux exceptions. Le tableau III.2 regroupe les capacités thermiques

<sup>1</sup> Composition moyenne du ciment : 65 % de  $C_3S$ , 20 % de  $C_2S$ , 7 % de  $C_3A$ , 4 % de  $C_4AF$ , 4 % de  $\overline{CSH_2}$  (voir la partie « Notations » en début d'ouvrage).

<sup>2</sup> Composition moyenne d'une cendre silico-alumineuse : 50 % de  $SiO_2$ , 25 % de  $Al_2O_3$ , 7 % de  $Fe_2O_3$  (voir la partie « Notations » en début d'ouvrage).

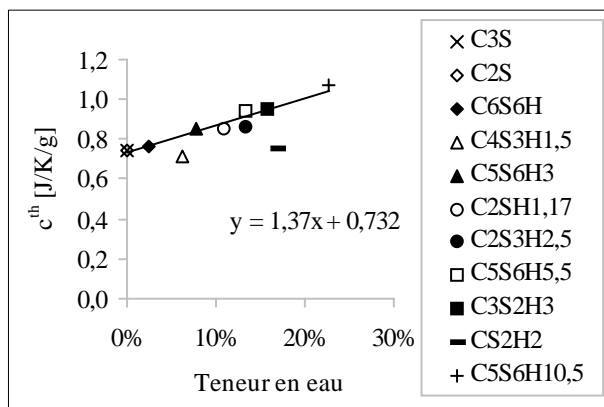
<sup>3</sup> On a fait figurer la chaux dans ce tableau en tant que constituant non pas du béton frais mais des pâtes de pouzzolane et de chaux.

<sup>4</sup> Voir chapitre I § 1.1.1.

<sup>5</sup> Idem.

massiques à 20 °C, ainsi que les masses molaires, des réactifs et des produits de la réaction. Le bilan de capacité thermique dans la réaction d'hydratation de C<sub>3</sub>S s'écrit donc :

$$\begin{aligned}\Delta c_{C_3S}^{th} &= (175,3 \cdot 0,887 + 1,3 \cdot 74,1 \cdot 1,258 - 228,4 \cdot 0,745 - 2,4 \cdot 18,0 \cdot 4,186) / 228,4 \\ &= -0,33 \text{ J/K/(g de C}_3\text{S hydraté)}\end{aligned}$$

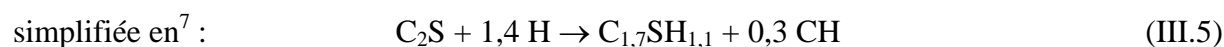


**Figure III.1.** Capacité thermique massique des silicate de calcium à 20 °C en fonction de leur teneur en eau

**Tableau III.2.** Capacités thermiques massiques à 20 °C et masses molaires des réactifs et des produits de la réaction d'hydratation de C<sub>3</sub>S

	Capacité thermique massique (J/K/g)	Masse molaire (g/mol)
C <sub>3</sub> S	0,745	228,4
H	4,186	18,0
C <sub>1,7</sub> SH <sub>1,1</sub>	0,887	175,3
CH	1,258	74,1

On a ensuite procédé de même pour les autres réactions d'hydratation du ciment qui s'écrivent<sup>6</sup> :



On a regroupé, dans le tableau III.3, les capacités thermiques massiques à 20 °C et les masses molaires des réactifs et des produits des réactions précédentes. On en a déduit les bilans des différentes réactions, calculés comme dans le cas de C<sub>3</sub>S :

$$\Delta c_{C_2S}^{th} = -0,29 \text{ J/K/(g de C}_2\text{S hydraté)}$$

$$\Delta c_{C_3A}^{th} = -1,36 \text{ J/K/(g de C}_3\text{A hydraté)}$$

<sup>6</sup> Voir chapitre I § 1.1.1. Pour la réaction d'hydratation de C<sub>4</sub>AF, on s'est basé sur une hydratation en C<sub>4</sub>(A,F)H<sub>13</sub> et en (A,F)H<sub>3</sub>.

<sup>7</sup> Voir ci-dessus l'explication pour C<sub>3</sub>S.



$$\Delta c_{C_4AF}^{th} = -1,32 \text{ J/K/(g de } C_4AF \text{ hydraté)}$$

**Tableau III.3.** Capacités thermiques massiques à 20 °C et masses molaires des réactifs et des produits des réactions d'hydratation de  $C_2S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$  (pour H, CH et  $C_{1,7}SH_{1,1}$ , voir tableau III.2)

	Capacité thermique massique (J/K/g)	Masse molaire (g/mol)
$C_2S$	0,740	172,3
$C_3A$	0,768	270,3
$\overline{CS} H_2$	1,074	172,2
$C_4AF$	0,815	486,1
$C_4A\overline{S} H_{12}$	1,252	622,5
$C_4AH_{13}$	1,350	560,4
$C_4FH_{13}$	1,266	618,1
$AH_3$	1,182	156,0
$FH_3$	0,936	213,7

La réduction globale  $\Delta C_c^{th}$ , résultant de l'ensemble des réactions d'hydratation du ciment, se calcule alors sur la base des teneurs en phases du ciment et de leurs degrés d'hydratation respectifs :

$$\Delta C_c^{th} = c \cdot \sum_{i=\text{phases}} (\varphi_i \cdot \alpha_i \cdot \Delta c_i^{th}) \quad (\text{III.8})$$

où  $\Delta C_c^{th}$  est la réduction de capacité thermique du béton due aux réactions d'hydratation du ciment ( $\text{kJ/K/m}^3$ ),  
 $c$  la quantité de ciment ( $\text{kg/m}^3$ ),  
 $\varphi_i$  la teneur en phase  $i$  du ciment,  
 $\alpha_i$  le degré d'hydratation de la phase  $i$ ,  
 $\Delta c_i^{th}$  la réduction massique de capacité thermique liée à la réaction d'hydratation de la phase  $i$  ( $\text{J/K/g}$ ).

On peut également avoir une approche forfaitaire dans laquelle seul le degré d'hydratation moyen du ciment est pris en compte :

$$\Delta C_c^{th} = c \cdot \alpha_c \cdot \frac{\sum_{i=\text{phases}} (\varphi_i \cdot \alpha_i \cdot \Delta c_i^{th})}{\alpha_c} = c \cdot \alpha_c \cdot \Delta c_c^{th} \quad (\text{III.9})$$

La réduction massique de capacité thermique  $\Delta c_c^{th}$  liée à l'ensemble des réactions d'hydratation du ciment n'est toutefois pas constante : elle a l'inconvénient de dépendre non seulement de la composition du ciment mais également du degré d'hydratation global de ce même ciment. En effet, les réductions de capacité thermique liées à l'hydratation des silicates sont largement inférieures à celle de  $C_3A$ . Or ce dernier s'hydrate, quel que soit le rapport  $e/c$ , pratiquement en totalité alors que le degré d'hydratation des silicates dépendra beaucoup de la valeur de ce rapport, ce qui sera donc également le cas de la réduction moyenne de capacité thermique. En pratique, selon les hypothèses faites sur la composition du ciment et les degrés d'hydratation respectifs des différentes phases, le facteur  $\Delta c_c^{th}$  varie entre 0,35 (ciment

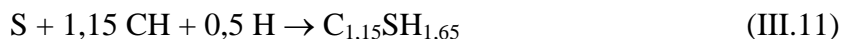
pauvre en aluminates, fortement hydraté) et 0,52 (ciment riche en aluminates, faiblement hydraté)<sup>8</sup>. On peut donc écrire :

$$\Delta C_c^{th} \approx -0,44 \cdot c \cdot \alpha_c \quad (III.10)$$

Si elle reste approximative, cette approche a le mérite de la simplicité.

### Réactions pouzzolaniques

Les stœchiométries des réactions de la silice et de l'alumine avec la chaux qui constituent les réactions pouzzolaniques ne sont pas parfaitement connues. Au vu des résultats de l'analyse bibliographique sur ce sujet présentée au paragraphe 1.1.2 du chapitre I, on a fait le choix des stœchiométries suivantes dans le calcul du bilan de la capacité thermique :



Comme dans le cas de l'hydratation des silicates de calcium du ciment, la capacité thermique de l'hydrate  $C_{1,15}SH_{1,65}$ , formé dans la réaction silice + chaux, n'est pas mentionnée dans les données de Babushkin et al.. On l'a donc estimée à partir de la formule proposée sur la figure III.1. Le tableau III.4 donne les capacités thermiques massiques à 20 °C et les masses molaires des réactifs et des produits des deux réactions précédentes.

**Tableau III.4.** Capacités thermiques massiques à 20 °C et masses molaires des réactifs et des produits des réactions silice ou alumine + chaux (pour H, CH et  $C_4AH_{13}$ , voir tableaux III.2 et III.3)

	Capacité thermique massique (J/K/g)	Masse molaire (g/mol)
S	0,727	60,1
A	0,758	102,0
$C_{1,15}SH_{1,65}$	0,996	154,3

D'où les bilans des deux réactions du point de vue des capacités thermiques :

$$\Delta C_S^{th} = -0,58 \text{ J/K/(g de silice ayant réagi)}$$

$$\Delta C_A^{th} = -3,64 \text{ J/K/(g d'alumine ayant réagi)}$$

Pour évaluer les réductions  $\Delta C_{fs}^{th}$  et  $\Delta C_{cv}^{th}$  résultant des réactions pouzzolaniques globales (fumée de silice ou cendre volante + chaux), on procède de la même façon qu'on l'a fait pour les réactions d'hydratation du ciment, en se basant sur les compositions des pouzzolanes ainsi que sur les degrés d'activité pouzzolaniques de chacune des phases réactives. Dans le cas de la réaction pouzzolanique de la fumée de silice, on a :

$$\Delta C_{fs}^{th} = z_{fs} \cdot \varphi_S^{fs} \cdot \alpha_S \cdot \Delta C_S^{th} \quad (III.13)$$

où  $\Delta C_{fs}^{th}$  est la réduction de capacité thermique du béton (kJ/K/m<sup>3</sup>),  
 $z_{fs}$  la quantité de fumée de silice (kg/m<sup>3</sup>),  
 $\varphi_S^{fs}$  la teneur en silice de la fumée de silice,  
 $\alpha_S$  le degré d'activité pouzzolanique de la silice,

<sup>8</sup> Quand  $\Delta C_c^{th}$  varie de 0,35 à 0,52, la consommation d'eau varie, en même temps, de 0,20 à 0,27 g/(g de ciment hydraté). D'où  $\Delta C_c^{th} \approx 1,85 \cdot e_{liée}$ , formule proche de celle proposée par Jolicœur et al. (voir chapitre I § 2.2.1).

$\Delta C_s^{th}$  la réduction massique de capacité thermique due à la réaction chaux + silice (en J/K/(g de silice ayant réagi)).

Par ailleurs, le degré d'activité pouzzolanique global  $\alpha_{fs}$  de la fumée de silice est égal à celui de la silice<sup>9</sup> :

$$\alpha_{fs} = \alpha_s \quad (III.14)$$

En prenant une valeur moyenne de 90 % pour  $\varphi_s^{fs}$ , on obtient :

$$\Delta C_{fs}^{th} = z_{fs} \cdot \alpha_{fs} \cdot \underbrace{\varphi_s^{fs} \cdot \Delta C_s^{th}}_{\Delta C_{fs}^{th}} = -0,52 \cdot z_{fs} \cdot \alpha_{fs} \quad (III.15)$$

où  $\Delta C_{fs}^{th}$  est la réduction massique de capacité thermique liée à la réaction pouzzolanique de la fumée de silice (en J/K/(g de fumée de silice ayant réagi)).

L'approche est identique pour la cendre volante pour laquelle on considère les teneurs en silice et en alumine réactives  $\varphi_{S^*}^{cv}$  et  $\varphi_{A^*}^{cv}$  :

$$\Delta C_{cv}^{th} = z_{cv} \cdot (\varphi_{S^*}^{cv} \cdot \alpha_{S^*} \cdot \Delta C_s^{th} + \varphi_{A^*}^{cv} \cdot \alpha_{A^*} \cdot \Delta C_A^{th}) \quad (III.16)$$

où les notations sont les mêmes que pour la fumée de silice. On estime qu'une cendre volante contient environ 40 % de silice et 20 % d'alumine réactives<sup>10</sup>. En faisant l'hypothèse simplificatrice selon laquelle les deux réagissent avec la même cinétique ( $\alpha_{A^*} = \alpha_{S^*}$ ), on a<sup>11</sup> :

$$\alpha_{cv} = \frac{\alpha_{S^*} \cdot \varphi_{S^*}^{cv} + \alpha_{A^*} \cdot \varphi_{A^*}^{cv}}{\varphi_{S^*}^{cv} + \varphi_{A^*}^{cv}} = \alpha_{S^*} = \alpha_{A^*} \quad (III.17)$$

D'où :

$$\begin{aligned} \Delta C_{cv}^{th} &= z_{cv} \cdot \alpha_{cv} \cdot \underbrace{(0,4 \cdot \Delta C_s^{th} + 0,2 \cdot \Delta C_A^{th})}_{\Delta C_{cv}^{th}} \\ &= -0,96 \cdot z_{cv} \cdot \alpha_{cv} \end{aligned} \quad (III.18)$$

#### Correction de la capacité thermique du béton

La capacité thermique du béton, à un instant t, se déduit des valeurs des degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique à cet instant :

$$\begin{aligned} C^{th}(t) &= C^{th}(0) + \Delta C^{th}(t) \\ &= C^{th}(0) + \Delta C_c^{th}(t) + \Delta C_{fs}^{th}(t) + \Delta C_{cv}^{th}(t) \\ &\approx \sum_{i=\text{constituants}} [m_i(0) \cdot c_i^{th}] - 0,44 \cdot c \cdot \alpha_c(t) - 0,52 \cdot z_{fs} \cdot \alpha_{fs}(t) - 0,96 \cdot z_{cv} \cdot \alpha_{cv}(t) \end{aligned} \quad (III.19)$$

où  $C^{th}(t)$  est la capacité thermique du béton à un instant t,  
 $C^{th}(0)$  sa capacité thermique initiale,  
 $\Delta C^{th}(t)$  la réduction de capacité thermique entre le début des réactions et l'instant t,  
 $m_i(0)$  sont les quantités initiales des constituants du béton.

<sup>9</sup> Voir chapitre I § 1.2.1.

<sup>10</sup> Voir partie « Notations » en début d'ouvrage.

<sup>11</sup> Voir chapitre I § 1.2.1.

### 1.1.3 Influence de la température

Dans des ouvrages massifs, le béton passe d'une température de coulage, qui descend parfois à 10 °C, à une température maximale qui peut dépasser 80 °C. Sur une telle plage de température, les capacités thermiques des constituants du béton augmentent sensiblement (jusqu'à +10 %). Ces variations sont à peu près linéaires en fonction de la température. On se propose donc d'estimer la capacité thermique moyenne du béton en la calculant à la température moyenne du béton au cours des réactions d'hydratation. Le tableau III.5 donne les valeurs des capacités thermiques massiques des constituants du béton à 20 et 70 °C. On en a déduit des lois de variation linéaire.

**Tableau III.5.** Capacités thermiques massiques des constituants en fonction de la température (en J/K/g)

	20 °C	70 °C	$c_i^{th} = a + b \cdot \theta$
Granulat siliceux	0,73	0,82	$0,694 + 0,0018 \cdot \theta$
calcaire	0,84	0,94	$0,800 + 0,0020 \cdot \theta$
dolomitique	0,89	0,98	$0,854 + 0,0018 \cdot \theta$
Ciment	0,76	0,83	$0,736 + 0,0014 \cdot \theta$
Fumée de silice	0,73	0,82	$0,694 + 0,0018 \cdot \theta$
Cendre volante	0,73	0,82	$0,694 + 0,0018 \cdot \theta$
Eau <sup>12</sup>	4,19	4,19	4,19
Chaux éteinte	1,26	1,29	$1,248 + 0,0006 \cdot \theta$

Dans le tableau III.6, on a indiqué les réductions de capacité thermique par gramme de ciment hydraté ou de pouzzolane ayant réagi, ainsi que les lois de variation linéaire associées.

**Tableau III.6.** Variations de capacité thermique par gramme de réactif ayant réagi (en J/K/g)

	20 °C	70 °C	$\Delta c_i^{th} = a + b \cdot \theta$
ciment	-0,44	-0,43	$-0,444 + 0,0002 \cdot \theta$
fumée de silice	-0,52	-0,45	$-0,548 + 0,0014 \cdot \theta$
cendre volante	-0,96	-0,87	$-0,996 + 0,0018 \cdot \theta$

### 1.1.4 Application à l'exploitation des essais de calorimétrie adiabatique

En définitive, la capacité thermique d'un mélange s'exprime en fonction de la température du mélange et des degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique des liants :

$$C^{th}(t) = \sum_i \left\{ m_i(0) \cdot c_i^{th}[\theta(t)] \right\} + \Delta C^{th}(t) \quad (\text{III.20})$$

avec :

$$\begin{aligned} \Delta C^{th}(t) = & \Delta c_c^{th}[\theta(t)] \cdot c \cdot \alpha_c(t) \\ & + \Delta c_{fs}^{th}[\theta(t)] \cdot z_{fs} \cdot \alpha_{fs}(t) \\ & + \Delta c_{cv}^{th}[\theta(t)] \cdot z_{cv} \cdot \alpha_{cv}(t) \end{aligned} \quad (\text{III.21})$$

<sup>12</sup> La variation de la capacité thermique massique de l'eau est non significative sur cet intervalle de température.

où  $c_i^{th}[\theta(t)]$  est la capacité thermique massique du constituant  $i$  à la température  $\theta(t)$ ,  
 $\Delta c_i^{th}[\theta(t)]$  la réduction à la température  $\theta(t)$  de capacité thermique par gramme de liant  
 $i$  ayant réagi.

Pour évaluer la capacité thermique moyenne  $\overline{C^{th}}$  d'un mélange – béton ou pâte de pouzzolane et de chaux – entre le début des réactions et un instant donné  $t$  (qui peut être égal à l'infini), on fait l'approximation qui consiste à identifier cette valeur à la capacité thermique correspondant à :

- une réduction moyenne égale à la moitié de sa valeur finale, ce qui équivaut à prendre la réduction correspondant à des valeurs des  $\alpha_i$  égales à  $\alpha_i(t)/2$ ,
- une température moyenne  $\bar{\theta}$  entre le début de l'hydratation et l'instant  $t$  :  $\bar{\theta} = \frac{\theta(0) + \theta(t)}{2}$ .

Soit :

$$\overline{C^{th}} = \sum_i \left[ m_i(0) \cdot c_i^{th}(\bar{\theta}) \right] + \frac{\Delta C^{th}}{2} \quad (\text{III.22})$$

avec :

$$\begin{aligned} \Delta C^{th} = & \Delta c_c^{th}(\bar{\theta}) \cdot c \cdot \alpha_c(t) \\ & + \Delta c_{fs}^{th}(\bar{\theta}) \cdot z_{fs} \cdot \alpha_{fs}(t) \\ & + \Delta c_{cv}^{th}(\bar{\theta}) \cdot z_{cv} \cdot \alpha_{cv}(t) \end{aligned} \quad (\text{III.23})$$

### Cas des essais sur béton

On a regroupé dans le tableau III.7 les valeurs des variations de capacité thermique d'un béton en conditions adiabatiques entre le début et la fin de l'hydratation, en supposant une élévation de température de 50 °C et des degrés finaux d'hydratation et d'activité pouzzolanique de 0,8. On a également indiqué les écarts entre une valeur moyenne sur toute la durée de l'hydratation et la valeur correspondant au béton frais. Trois types de liant sont proposés : ciment seul, ciment avec fumée de silice et ciment avec cendre volante. Les formulations sont celles de bétons « moyens ».

**Tableau III.7.** Variations relatives de la capacité thermique du béton par rapport à celle du béton frais

	en fin d'hydratation			en moyenne
	(1) $\Delta\theta$	(2) $\alpha$	(1)+(2)	
ciment seul	+10 %	-5 %	+5 %	+2,5 %
avec fumée de silice ( $z_{fs}/c = 0,1-0,2$ )	+10 %	-6 %	+4 %	+2,0 %
avec cendre volante ( $z_{cv}/c = 0,2-0,4$ )	+10 %	-9 %	+1 %	+0,5 %

(1) variations dues à l'élévation de température

(2) variations dues à l'avancement de l'hydratation

On voit que la diminution résultant de l'avancement des réactions (2) est, en pratique, largement compensée par l'augmentation liée à l'élévation de température du béton (1). La valeur moyenne, sur toute la durée de l'hydratation, est, finalement, légèrement supérieure à la capacité thermique du béton frais dans le cas d'un béton sans addition minérale ou

contenant de la fumée de silice ; pour les bétons contenant une cendre volante, ces deux valeurs sont quasiment égales.

Compte tenu de ce résultat et des incertitudes sur les valeurs proposées, on a décidé, dans l'exploitation des résultats des essais en calorimétrie adiabatique sur béton, d'assimiler la valeur moyenne de la capacité thermique sur toute la durée de l'hydratation à celle du béton frais. Elle est notée de façon allégée  $C^{\text{th}}$  dans la suite de ce document.

#### Cas des essais sur pâte de pouzzolane et de chaux

Dans le cas de ces essais, on n'a pas adopté d'approche forfaitaire : la capacité thermique moyenne a été calculée en fonction de la température moyenne atteinte pendant l'essai et du degré d'activité pouzzolanique moyen, ce dernier étant pris égal à la moitié de celui mesuré en fin d'essai.

## **1.2 Calcul de la chaleur massique d'hydratation du ciment**

Dans ce paragraphe, on étudie les moyens permettant de déterminer la chaleur massique d'hydratation du ciment. Deux méthodes, qu'on avait identifiées à l'issue du chapitre I, sont comparées : calcul à partir des proportions massiques des phases ou calcul sur la base de résultats calorimétriques et de mesure du degré d'hydratation du ciment.

### **1.2.1 Calcul à partir des proportions massiques des phases**

On a vu au chapitre I que la chaleur massique d'hydratation d'un ciment peut se calculer sur la base des proportions massiques des phases :

$$q_c = \sum (\varphi_i \cdot q_i) \quad (\text{III.24})$$

où  $q_c$  est la chaleur massique d'hydratation du ciment (en J/g),  
 $q_i$  celle de la phase  $i$  (en J/g),  
 $\varphi_i$  la proportion massique de la phase  $i$  dans le ciment (en g/g).

Les proportions massiques des phases se calculent sur la base des teneurs en oxydes du ciment déterminées par analyse chimique.

Pour arrêter les valeurs des chaleurs massiques d'hydratation des phases intervenant dans le calcul, on a complété les résultats issus de l'étude bibliographique par une approche thermodynamique dans laquelle on détermine les valeurs précédentes sur la base des enthalpies de formation<sup>13</sup> des réactifs et produits des réactions d'hydratation de certaines des phases données par Babushkin et al. [BABUSHKIN ET AL. 1985] : les auteurs ne fournissant pas l'enthalpie de formation de  $C_{1,7}SH_4$ , produit de l'hydratation de  $C_3S$  et  $C_2S$ , on n'a appliqué cette méthode qu'aux aluminates. Pour des hydrates ayant une faible surface spécifique, comme c'est le cas de l'hydrogrenat ( $C_3AH_6$ ), du monosulfoaluminate ( $C_4A\bar{S}H_{12}$ ) ou du trisulfoaluminate de calcium hydraté (ettringite), la chaleur d'hydratation est assimilable à la variation globale d'enthalpie de formation au cours de la réaction<sup>14</sup>. Les valeurs calculées de cette façon sont regroupées dans le tableau III.8. Si l'on compare ces valeurs à celles présentées au chapitre I § 2.1 (tableau I.5) et mesurées par calorimétrie, on constate que le « classement » entre les différentes chaleurs d'hydratation est bien respecté, mais que les valeurs obtenues ici sont toutes supérieures (de 10 à 40 %) à celles mesurées directement.

<sup>13</sup> Voir chapitre I § 2.1.

<sup>14</sup> Idem.

**Tableau III.8.** Variation d'enthalpie de formation au cours de l'hydratation de  $C_3A$  et  $C_4AF$  en différents hydrates (en J/g)

Hydratation en :	ettringite	monosulfo- aluminate	$C_3AH_6$	$C_3(A,F)H_6$
$C_3A$	1930	1226	1011	-
$C_4AF$	-	-	-	595

En définitive, on a choisi d'utiliser les valeurs des chaleurs massiques d'hydratation des phases mesurées directement, en reprenant les hypothèses faites à l'issue du paragraphe 1.1.1 du chapitre I, à savoir :

- $C_3A$  s'hydrate essentiellement en  $C_4A\bar{S}H_{12}$ ,
- $C_4AF$  s'hydrate en<sup>15</sup>  $C_3(A,F)H_6$ .

Les valeurs finalement adoptées sont indiquées dans le tableau III.9. La littérature donnant, pour chaque phase, une ou deux valeurs, la valeur retenue est la valeur proposée lorsque celle-ci est unique, la valeur moyenne dans les autres cas. Au vu des résultats thermodynamiques précédents et de l'amplitude des fourchettes des valeurs de la littérature, on a attribué à ces chaleurs massiques d'hydratation des incertitudes relatives de 10 % pour  $C_3A$  et de 3 % pour les autres phases.

**Tableau III.9.** Valeurs des chaleurs massiques d'hydratation des phases du ciment utilisées dans la suite du document (en J/g)

	valeur proposée	incertitude relative
$C_3S$	510	± 3 %
$C_2S$	260	± 3 %
$C_3A$	1100	± 10 %
$C_4AF$	410	± 3 %

Sur la base de ces données ainsi que des proportions massiques des phases rappelées dans le tableau III.10, on a pu calculer les chaleurs massiques d'hydratation des deux ciments  $c_a$  et  $c_b$  de l'étude. Les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau III.11. On y a également fait figurer les incertitudes attachées à ces valeurs du fait des incertitudes sur les proportions massiques des phases dans les ciments et de celles sur les chaleurs massiques d'hydratation des phases.

**Tableau III.10.** Rappel des proportions massiques des phases dans les ciments  $c_a$  et  $c_b$  calculées par la méthode de Bogue<sup>16</sup> (en %)

	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_4AF$	$\bar{C}S H_2$
$c_a$	$58 \pm 6$	$15 \pm 5$	$7,8 \pm 0,3$	$8,4 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,4$
$c_b$	$67 \pm 7$	$15 \pm 6$	$5,0 \pm 0,2$	$6,3 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,4$

<sup>15</sup> Le  $C_4AF$  s'hydrate a priori en hydrates sans sulfates :  $C_4(A,F)H_{13}$  et/ou  $C_3(A,F)H_6$ . Pour la détermination de la chaleur massique d'hydratation, on a fait l'hypothèse que c'est le deuxième type d'hydrate qui se forme (seuls résultats disponibles).

<sup>16</sup> Voir annexe B.

**Tableau III.11.** Chaleurs massiques d'hydratation des ciments  $c_a$  et  $c_b$  calculées sur la base des proportions massiques des phases (en J/g)

	$q_c$
$c_a$	$456 \pm 22$
$c_b$	$464 \pm 22$

### 1.2.2 Calcul à partir de résultats de calorimétrie et de mesure du degré d'hydratation du ciment

Au chapitre I, on a montré qu'on pouvait également estimer la chaleur massique d'hydratation d'un ciment en mesurant la chaleur dégagée dans un échantillon jusqu'à une échéance donnée et le degré d'hydratation du ciment à cette échéance :

$$q_c = \frac{Q_c(t)}{c \cdot \alpha_c(t)} \quad (\text{III.25})$$

où  $Q_c(t)$  est la quantité de chaleur dégagée jusqu'à l'instant  $t$  par les réactions d'hydratation (en J),

$c$  la quantité de ciment présente dans l'échantillon considéré (en g),

$\alpha_c(t)$  le degré d'hydratation du ciment à l'instant  $t$  (en g/g).

Cette méthode a été appliquée au calcul de la chaleur massique d'hydratation du ciment  $c_a$ . Le calcul a été mené sur les cinq formules de bétons utilisant ce ciment sans addition minérale :  $c_{a30}$ ,  $c_{a35}$ ,  $c_{a45}$ ,  $c_{a55}$  et  $c_{a65}$ . Pour chaque formule, le degré d'hydratation du ciment a été mesuré dans une éprouvette ayant été testée en calorimétrie adiabatique. L'hydratation du ciment n'ayant pas été stoppée entre la fin de l'essai calorimétrique et la mesure du degré d'hydratation, la valeur du rapport  $Q_c/c$  a été déterminée en extrapolant<sup>17</sup> la courbe de dégagement de chaleur jusqu'à la date de l'essai de mesure du degré d'hydratation. Dans cette extrapolation, on a transformé l'intervalle de temps pendant lequel l'éprouvette a été stockée à 20 °C en intervalle de temps équivalent à la température de fin d'essai, en utilisant la loi d'Arrhénius avec l'énergie d'activation déterminée au paragraphe 2 du présent chapitre. Le degré d'hydratation a été mesuré par deux techniques<sup>18</sup> : diffraction des rayons X sur les formules  $c_{a30}$ ,  $c_{a45}$  et  $c_{a65}$  et résonance magnétique nucléaire du silicium  $^{29}\text{Si}$  sur l'ensemble des cinq formules.

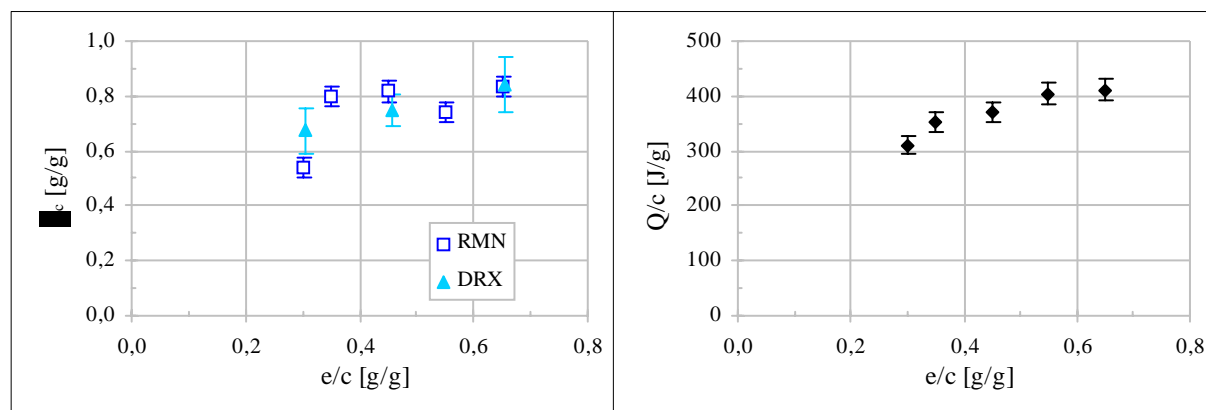
La figure III.2 montre, d'une part, les valeurs des degrés d'hydratation mesurées par DRX et RMN<sup>19</sup> en fonction du rapport  $e/c$  et, d'autre part, les quantités de chaleur correspondantes rapportées à la quantité de ciment dans le béton. Les valeurs des quantités de chaleur, des degrés d'hydratation et de la chaleur massique d'hydratation obtenue, avec les incertitudes correspondantes, sont indiquées dans le tableau III.12. Les valeurs de la chaleur massique d'hydratation sont représentées, avec leurs incertitudes, sur la figure II.3.

<sup>17</sup> Voir annexe F.

<sup>18</sup> Voir chapitre II § 3.2.

<sup>19</sup> Avec les incertitudes attachées à ces valeurs.

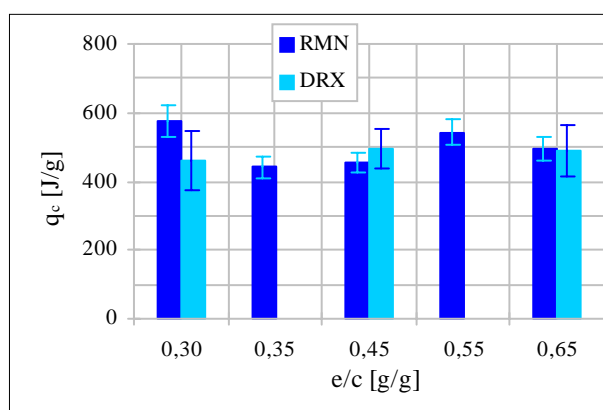




**Figure III.2.** Degré d'hydratation du ciment et chaleur dégagée dans des bétons sans addition minérale.

**Tableau III.12.** Données et résultats du calcul de la chaleur massique d'hydratation du ciment  $c_a$  à partir de résultats de calorimétrie et de mesure du degré d'hydratation du ciment

	$\hat{\text{âge}}^{20}$ [j]	$\alpha_c(t)$ DRX [g/g]	$\alpha_c(t)$ RMN [g/g]	$Q(t)/c$ [J/g]	$q_c$ DRX [J/g]	$q_c$ RMN [J/g]
$c_{a30}$	70	$0,67 \pm 0,08$	$0,54 \pm 0,03$	$311 \pm 16$	$461 \pm 86$	$576 \pm 46$
$c_{a35}$	407	-	$0,80 \pm 0,04$	$353 \pm 18$	-	$441 \pm 30$
$c_{a45}$	127	$0,75 \pm 0,06$	$0,82 \pm 0,04$	$371 \pm 19$	$495 \pm 56$	$454 \pm 31$
$c_{a55}$	400	-	$0,74 \pm 0,04$	$404 \pm 20$	-	$543 \pm 38$
$c_{a65}$	137	$0,84 \pm 0,10$	$0,83 \pm 0,04$	$411 \pm 21$	$490 \pm 74$	$494 \pm 33$
<b>moyenne</b>		-	-	-	<b><math>494 \pm 17</math></b>	



**Figure III.3.** Résultats du calcul de la chaleur massique d'hydratation  $q_c$  du ciment  $c_a$

Les incertitudes sur  $\alpha_c$  sont ici plus importantes pour les valeurs déterminées à partir de résultats de DRX que pour celles basées sur des mesures par RMN, ce qui se reporte naturellement sur les valeurs correspondantes de  $q_c$ . Par ailleurs, ces incertitudes sont indépendantes les unes des autres. Compte tenu de l'amplitude des fourchettes d'incertitude, on peut considérer comme acceptable l'hypothèse d'égalité des valeurs obtenues. En ce qui concerne l'incertitude sur la valeur moyenne, la moyenne des incertitudes sur les 8 valeurs

<sup>20</sup>  $\hat{\text{Age}}$  équivalent en conditions adiabatiques.

calculées vaut 49 J/g. C'est la valeur à prendre en compte si on considère chacun des résultats comme une valeur entachée d'une certaine incertitude au sens strict du terme. En réalité, ces incertitudes découlent d'un certain nombre d'approximations faites au cours des essais et dans l'exploitation des résultats expérimentaux, et proviennent souvent d'une analyse probabiliste des phénomènes. On peut donc également considérer les 8 valeurs de  $q_c$  comme des variables aléatoires dont l'incertitude proposée est le reflet de l'écart type. La moyenne de ces variables est donc également une variable aléatoire d'écart type obtenu en divisant l'écart type moyen par  $\sqrt{8}$ . On obtient la valeur proposée dans le tableau III.12 de 17 J/g (4 %) environ, comparable à l'incertitude sur le résultat du calcul à partir de la composition en phases.

### 1.2.3 Comparaison des méthodes

Pour le ciment  $c_a$ , la valeur calculée sur la base des teneurs en phases du ciment (calculées par la formule de Bogue) est relativement éloignée de celle déterminée à l'issue des essais de mesure de chaleur et du degré d'hydratation du ciment : 456 et 494 J/g respectivement, soit 38 J/g d'écart. L'incertitude sur cette différence se déduit de celles sur les deux valeurs :

$$\delta(\Delta q_c) = \sqrt{\delta_{456}^2 + \delta_{494}^2} = \sqrt{22^2 + 17^2} = 28 \text{ J/g} < 38 \text{ J/g} \quad (\text{III.26})$$

En toute rigueur, on ne peut donc pas considérer les deux valeurs de chaleurs comme égales, au sens où leur différence serait non significative. Toutefois, les calculs d'incertitudes s'appuient sur des hypothèses simplificatrices. Il n'est donc pas impossible que les incertitudes obtenues soient sous-estimées<sup>21</sup>. Dans la suite, on a finalement fait le choix de considérer que les deux valeurs de chaleur étaient comparables.

#### Aparté relatif à l'essai dit "de la bouteille de Langavant"

On a vu au chapitre I que cet essai permet de mesurer la chaleur dégagée par un mortier normal dans les premiers jours suivant la prise. Généralement, la durée de l'essai ne dépasse pas cinq jours (120 h). A cette échéance, les réactions sont loin d'être achevées, et on ne possède aucune information sur la quantité de ciment qui s'est hydraté. Il serait envisageable d'extrapoler la courbe de dégagement de chaleur pour obtenir sa valeur asymptotique atteinte à un temps théorique infini. En divisant cette valeur par le degré d'hydratation final  $\alpha_c(\infty)$  du ciment (on verra plus loin comment le calculer) et par la quantité de ciment présente dans l'éprouvette, on pourrait en déduire la chaleur massique d'hydratation du ciment :

$$Q(\infty) = \alpha_c(\infty) \cdot c \cdot q_c \Rightarrow q_c = \frac{Q(\infty)}{c \cdot \alpha_c(\infty)} \quad (\text{III.27})$$

Cette méthode n'est, toutefois, pas applicable. En effet, les valeurs de la chaleur d'hydratation du mortier normal mesurées à des échéances élevées sont entachées de grandes incertitudes ce qui rend l'extrapolation de la courbe de chaleur hasardeuse.

<sup>21</sup> Il n'est pas non plus exclu que l'estimation sur la base de la composition de Bogue introduise un biais systématique. En effet, les phases qui s'hydratent le plus vite –  $C_3A$  et  $C_3S$  – et donc finalement le plus lorsque l'eau est limitée sont les plus exothermiques. La quantité de chaleur produite par gramme de phases hydratées sera donc en moyenne a priori supérieure au résultat de l'estimation qui pondère les phases par leur importance en masse sans tenir compte de cet aspect lié à la cinétique. Faute de données, on n'a pas cherché ici à pousser plus loin cette analyse.

### 1.3 Calcul de la chaleurs massique de réaction d'une pouzzolane avec de la chaux

Les chaleurs massiques de réaction des fumées de silice  $fs_a$ ,  $fs_c$  et  $fs_d$  et des cendres volantes  $cv_a$ ,  $cv_b$ ,  $cv_c$ ,  $cv_d$  et  $cv_e$  ont été déterminées sur pâte de pouzzolane et de chaux en appliquant la méthode exposée en annexe E :

$$q_z = \frac{Q_z(t_f) / z}{\alpha_z(t_f)} \quad (\text{III.28})$$

où  $q_z$  est la chaleur massique de réaction de la pouzzolane (en J/g),  
 $t_f$  l'âge de la pâte en fin d'essai calorimétrique en conditions adiabatiques,  
 $Q_z$  la chaleur dégagée par l'éprouvette (en J),  
 $z$  la quantité de pouzzolane dans l'éprouvette (en g),  
 $\alpha_z$  le degré d'activité pouzzolanique de la pouzzolane.

La proportion de pouzzolane ayant réagi en fin d'essai calorimétrique a été déterminée par analyses chimiques et thermiques<sup>22</sup>. Pour les trois fumées de silice, ces proportions ont également été déterminées par RMN du silicium <sup>29</sup>Si. Toutefois, les résultats obtenus avec cette dernière technique n'ont pas donné satisfaction. En effet, pour deux des trois échantillons de pâte de fumée de silice et de chaux, la RMN a donné un degré d'activité pouzzolanique de 100 %, alors que l'analyse chimique montrait la présence de résidu insoluble correspondant, dans ces deux cas, à un degré d'activité pouzzolanique de 60 % environ<sup>23</sup>. On a donc décidé de ne pas utiliser les résultats de RMN à ce niveau.

Les valeurs obtenues des chaleurs massiques de réactions sont indiquées dans le tableau III.13. La figure III.4 en donne une représentation graphique.

**Tableau III.13.** Chaleurs massiques de réaction des pouzzolanes

	$Q(t_f)/z$ [J/g]	$\alpha_z(t_f)$ [g/g]	$q_z$ [J/g]	$\delta$					
				---- $Q/z$ ----		---- $\alpha_z$ ----		---- $q_z$ ----	
$fs_a$	501	0,63	<b>798</b>	16	3 %	0,02	4 %	40	5 %
$fs_c$	508	0,56	<b>900</b>	21	4 %	0,02	4 %	51	6 %
$fs_d$	595	0,67	<b>884</b>	22	4 %	0,03	5 %	54	6 %
moyenne fs			<b>860</b>					<b>28</b>	<b>3 %</b>
$cv_a$	300	0,57	<b>522</b>	25	8 %	0,05	9 %	65	12 %
$cv_b$	273	0,49	<b>556</b>	40	15 %	0,05	11 %	101	18 %
$cv_c$	163	0,29	<b>569</b>	21	13 %	0,05	18 %	127	22 %
$cv_d$	151	0,28	<b>533</b>	24	16 %	0,05	18 %	128	24 %
$cv_e$	189	0,30	<b>626</b>	26	14 %	0,05	18 %	140	22 %
moyenne cv			<b>560</b>					<b>50</b>	<b>9 %</b>

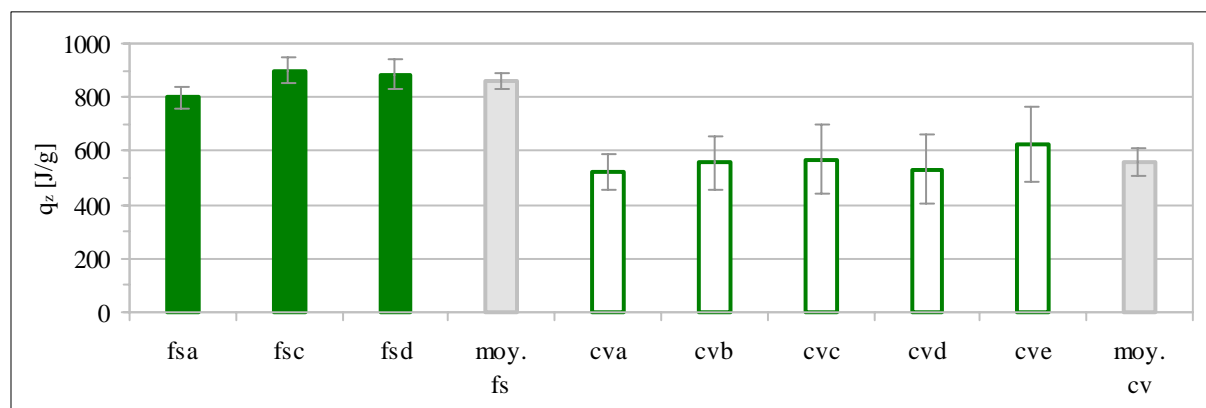
Il aurait été intéressant de comparer ces valeurs à des valeurs calculées sur la base des enthalpies de formation des réactifs et produits des réactions pouzzolaniques. Mais la littérature ne donnant pas<sup>24</sup> l'enthalpie de formation du C-S-H issu de la réaction de la silice et

<sup>22</sup> Voir chapitre II § 3.4.2.

<sup>23</sup> Voir annexes H et J.

<sup>24</sup> On montre que l'enthalpie de formation peut s'estimer sur la base de la stœchiométrie du C-S-H [Dron et Waller 1998]. Toutefois, la chaleur de réaction s'exprime comme une différence d'enthalpies de formation. Et la précision du calcul proposé pour l'enthalpie conduit à des incertitudes sur la chaleur du même ordre de grandeur que le résultat.

de la chaux ( $C_{1,15}SH_{1,65}$ ), cette comparaison n'a pu être menée. L'analyse s'est donc faite uniquement sur les valeurs précédentes.



**Figure III.4.** Chaleurs massiques de réaction des pouzzolanes

Les valeurs obtenues pour les fumées de silice sont nettement supérieures à celles des cendres volantes. La dispersion des valeurs obtenues permet de considérer comme acceptable l'hypothèse d'une chaleur massique de réaction unique pour chaque type de pouzzolane. En tenant le même raisonnement, de type probabiliste<sup>25</sup>, que dans le cas de la détermination, par une méthode similaire, de la chaleur massique d'hydratation du ciment, on peut alors calculer l'incertitude sur la valeur moyenne en divisant l'incertitude moyenne par la racine carrée du nombre de résultats sur lesquels la moyenne est calculée. Cela donne :

- $860 \pm 30$  J/g pour une fumée de silice,
- $560 \pm 50$  J/g pour une cendre volante.

Ces valeurs des chaleurs massiques de réaction des deux types de pouzzolane sont celles qu'on a utilisées dans la suite de l'étude.

On remarque que le rapport de ces deux valeurs est proche du rapport des phases réactives des pouzzolanes<sup>26</sup> : 90 % (silice) pour une fumée de silice ; 60 % (silice + alumine) pour une cendre volante silico-alumineuse. Les réactions chaux + silice et chaux + alumine auraient donc des chaleurs de réaction massiques (par gramme de silice ou d'alumine) comparables.

## **1.4 Calcul du degré d'hydratation final du ciment et du degré d'activité pouzzolanique final d'une fumée de silice ou d'une cendre volante**

### **1.4.1 Degré d'hydratation final du ciment en l'absence d'addition minérale**

On a vu qu'en l'absence de pouzzolane, le degré d'hydratation final du ciment dépend essentiellement de la valeur du rapport e/c. D'autres paramètres, comme la nature ou la finesse du ciment, influent également, mais dans une moindre mesure, sur cette valeur finale du degré d'hydratation.

On a fait, ici, le choix de n'étudier que l'influence du rapport e/c. Dans un premier temps, on a comparé les valeurs finales du degré d'hydratation du ciment prédites par les deux modèles

<sup>25</sup> Voir § 1.2.2 du présent chapitre.

<sup>26</sup> Voir la partie « Notations » en début d'ouvrage.

simples trouvés dans la littérature<sup>27</sup> – ceux de Mills et de Powers – avec des valeurs mesurées. A cet effet, on a repris les résultats, cités au chapitre I, issus de mesures par RMN ou DRX<sup>28</sup>. Ces techniques ne donnant pas toujours directement le degré d'hydratation du ciment, on a parfois calculé ce dernier de la même façon que dans l'exploitation des résultats des essais de DRX et de RMN effectués dans le cadre de l'étude expérimentale des présents travaux<sup>29</sup>. Ces derniers sont d'ailleurs venus compléter les données issues de la littérature. Toutes ces mesures ont été effectuées à des échéances variables, allant de quelques dizaines de jours à trois ans.

On a, par ailleurs, exploité certains des résultats de calorimétrie obtenus au cours de l'étude expérimentale. En effet, en connaissant, d'une part, la quantité de chaleur finale<sup>30</sup> dégagée en conditions adiabatiques par différents bétons sans addition minérale et, d'autre part, la chaleur massique d'hydratation du ciment, on peut déterminer la valeur finale du degré d'hydratation du ciment dans ces bétons :

$$Q(\infty) = \alpha_c(\infty) \cdot c \cdot q_c \Rightarrow \alpha_c(\infty) = \frac{Q(\infty)}{c \cdot q_c} \quad (\text{III.29})$$

Seuls les résultats sur bétons incorporant le ciment  $c_a$  ont été exploités dans cette étape<sup>31</sup>. Pour les formules ayant servi à la détermination de la valeur de  $q_c$ <sup>32</sup>, cela est revenu à faire une "règle de trois" entre l'échéance de la mesure du degré d'hydratation et un temps théorique infini :

$$\alpha_c(\infty) = \frac{Q(\infty)}{c \cdot q_c} = \frac{Q(\infty)}{c \cdot \frac{Q(t)}{c \cdot \alpha_c(t)}} = \alpha_c(t) \cdot \frac{Q(\infty)}{Q(t)} \quad (\text{III.30})$$

Pour les autres formules sans pouzzolane, on a d'abord étudié l'influence du squelette et de la présence de fine calcaire sur le degré final d'hydratation du ciment via la quantité de chaleur extrapolée  $Q(\infty)/c$ . Pour ce point, les résultats sur bétons incorporant le ciment  $c_b$  ont été réintroduits. Les valeurs correspondantes sont indiquées dans le tableau III.14.

On constate que les écarts par rapport aux témoins sont du même ordre que la précision de la mesure. En outre, les formules « non modifiées » sont pour l'une plus « chaude » que le témoin, le contraire pour l'autre. Il en va de même pour les formules avec fine calcaire. Pour ces exemples, le squelette granulaire et la présence de fine calcaire semblent ne pas avoir d'influence sur la quantité finale de chaleur dégagée, et donc sur la valeur finale du degré d'hydratation du ciment. On a alors calculé les valeurs de ce dernier sur l'ensemble de ces formules en utilisant, dans l'équation III.29, les valeurs des chaleurs massiques d'hydratation des ciments  $c_a$  et  $c_b$  déterminées au § 1.2.

<sup>27</sup> Voir chapitre I § 1.4.2.

<sup>28</sup> Idem.

<sup>29</sup> Voir chapitre II § 3.4.2 et 3.4.3.

<sup>30</sup> Cette valeur est obtenue par extrapolation à partir des résultats de calorimétrie adiabatique sur béton (voir annexe F).

<sup>31</sup> Pour effectuer ce calcul, il est important de connaître avec précision la chaleur massique d'hydratation du ciment. Pour le ciment  $c_a$ , on a vu au paragraphe 1.2.3 *Comparaison des méthodes* que la valeur estimée sur la base de la composition de Bogue et celle déduite de mesures calorimétriques étaient, quoique comparables, quelque peu différentes. C'est donc cette seconde valeur qui a été utilisée dans le calcul de  $\alpha_c(\infty)$ . Dans le cas du ciment  $c_b$ , seule est disponible la chaleur estimée. Au vu du constat fait pour le ciment  $c_a$ , le choix a été fait de ne pas utiliser cette valeur dans cette étape.

<sup>32</sup> Voir § 1.2.2 du présent chapitre.

**Tableau III.14.** Influence du squelette granulaire et de la présence de fine calcaire sur la valeur de  $Q(\infty)/c$ 

formule	$Q(\infty)/c$ [J/g]	écart / témoin
$c_a35m$	332	-7 %
$c_a35^{33}$	357	-
$c_a35nm$	337	-6 %
$c_a55$	406	-
$c_a55nm$	425	+5 %
$c_a45$	375	-
$c_a45fc20$	385	+3 %
$c_b45$	374	-
$c_b45fc20$	355	-5 %

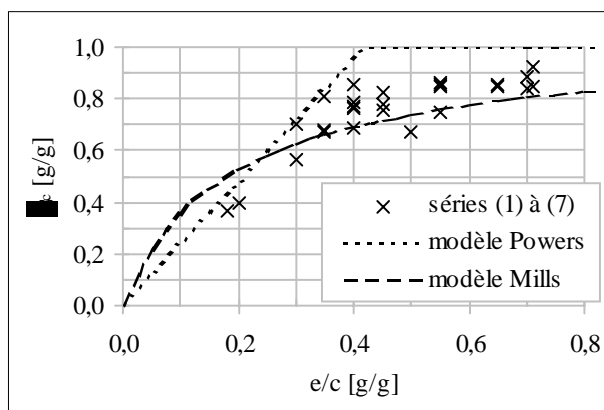
Finalement, le tableau III.15 regroupe l'ensemble des valeurs obtenues (littérature + présents travaux), les échéances de mesure, les techniques utilisées et les sources citées. Les données issues de l'étude expérimentale des présents travaux sont présentées sous les appellations "thèse DRX + Calorimétrie" et "thèse RMN + Calorimétrie" pour les degrés finaux d'hydratation calculés par « règle de trois », et "thèse Calorimétrie" pour les autres<sup>34</sup>. Pour ces données, on a également fait figurer le nom de la formule de béton concernée.

La figure III.5 montre, de façon synthétique, cet ensemble de valeurs, ainsi que les deux modèles cités. On rappelle la forme de ces modèles. Celui de Powers donne :

$$\alpha_c(\infty) = \min\left(1; \frac{e/c}{0,42}\right) \quad (\text{III.31})$$

Pour celui de Mills, on a :

$$\alpha_c(\infty) = \frac{1,031 \cdot e/c}{0,194 + e/c} \quad (\text{III.32})$$

**Figure III.5.** Degré d'hydratation du ciment versus rapport  $e/c$  (voir tableau III.15 pour numéros de séries)

Sur la figure III.5, on confirme les constatations faites au chapitre I : le modèle de Powers surestime systématiquement les valeurs présentées, même celles mesurées à des échéances

<sup>33</sup> On rappelle que les formules  $c_a35$  et  $c_a55$  ont été testées en calorimétrie adiabatique sous forme modifiée équivalente à un microbéton (voir chapitre II § 2.2.1).

<sup>34</sup> L'incertitude moyenne sur ces degrés finaux d'hydratation (calcul présenté au chapitre II) vaut 0,07 g/g.

tardives ; celui de Mills, au contraire, a plutôt tendance à les sous-estimer alors que, pour certains des bétons, l'hydratation n'est pas terminée.

Au vu de ces résultats, on a décidé de proposer un nouveau modèle, de type phénoménologique, qu'on a choisi sous une forme exponentielle :

$$\alpha_c(\infty) = 1 - \exp(-A \cdot e/c) \quad (\text{III.33})$$

où A est une constante à déterminer. On a calibré ce modèle sur une partie des valeurs de degré d'hydratation présentées précédemment. On a choisi celles correspondant aux échéances les plus avancées, c'est à dire celles de Parry-Jones et al. (mesurées à trois ans) et celles correspondant à un temps théorique infini issues des résultats expérimentaux de cette étude. On a complété ces données par la valeur de Justnes et al. pour un rapport e/c égal à 0,2. En effet, les résultats de ces auteurs montrent qu'à l'échéance considérée (442 jours) l'hydratation ne progresse plus.

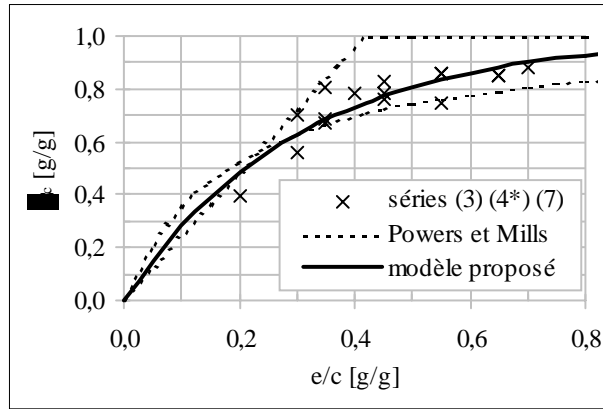
Le calibrage s'est fait en déterminant la valeur de la constante A minimisant la somme des écarts quadratiques entre les mesures et les prévisions du modèle. Cela a donné :

$$A = 3,3 \quad (\text{III.34})$$

Sur la figure III.6, on a représenté le modèle ainsi que les points ayant servi au calibrage.

**Tableau III.15.** Valeurs du degré d'hydratation du ciment à des échéances et pour des rapports e/c variables (le numéro à côté de la source se rapporte à la figure III.5)

source et n° sur figure		nom formule	e/c [g/g]	$\alpha_c$ [g/g]	échéance [j]
[HJORTH ET AL. 1988]	(1)		0,50	0,67	40
[PARROTT ET AL. 1990]	(2)		0,71	0,85	90
id.	"		0,71	0,92	90
[PARRY-JONES ET AL. 1988]	(3)		0,40	0,78	1095
id.	"		0,55	0,86	1095
id.	"		0,70	0,88	1095
[JUSTNES ET AL. 1992b]	(4)		0,20	0,39	442
id.	"		0,40	0,86	442
[JUSTNES ET AL. 1992a]	"		0,40	0,76	112
id.	"		0,55	0,85	112
id.	"		0,70	0,84	84
[ASH ET AL. 1993]	(5)		0,40	0,77	65
id.	"		0,40	0,69	65
[LU ET AL. 1993]	(6)		0,18	0,36	180
thèse DRX + Calorimétrie	(7)	c <sub>a</sub> 30	0,30	0,70	∞
id.	"	c <sub>a</sub> 45	0,45	0,76	∞
id.	"	c <sub>a</sub> 65	0,65	0,85	∞
thèse RMN + Calorimétrie	"	c <sub>a</sub> 30	0,30	0,56	∞
id.	"	c <sub>a</sub> 35	0,35	0,81	∞
id.	"	c <sub>a</sub> 45	0,45	0,83	∞
id.	"	c <sub>a</sub> 55	0,55	0,75	∞
id.	"	c <sub>a</sub> 65	0,65	0,85	∞
thèse Calorimétrie	"	c <sub>a</sub> 35m	0,35	0,67	∞
id.	"	c <sub>a</sub> 35nm	0,35	0,68	∞
id.	"	c <sub>a</sub> 55nm	0,55	0,86	∞
id.	"	c <sub>a</sub> 45fc20	0,45	0,78	∞



**Figure III.6.** Modèle de degré d'hydratation final du ciment en fonction de e/c (série 4\* = 4 partielle)

A noter que l'écart type des écarts entre modèle et expérience sur les 16 points concernés est de 0,06 g/g, ce qu'on peut traduire sous la forme d'une incertitude de 0,12 g/g. Sachant que l'incertitude moyenne sur la plupart des données est de<sup>35</sup> 0,07 g/g, on en déduit l'incertitude propre<sup>36</sup> du modèle donnant  $\alpha_c(\infty)$  :

$$\delta \text{ modèle} = \sqrt{\delta(\text{modèle} + \text{données})^2 - \delta(\text{données})^2} = 0,1 \text{ g/g} \quad (\text{III.35})$$

#### 1.4.2 Degré d'activité pouzzolanique dans les liants mixtes (ciment + pouzzolane)

Lorsque une pouzzolane entre dans la composition d'un béton, elle réagit avec la chaux produite par les réactions d'hydratation des silicates du ciment pour former de nouveaux hydrates, de type C-S-H dans le cas d'une fumée de silice, et de types C-S-H et C-A-H pour une cendre volante. La quantité de pouzzolane pouvant réagir à un instant donné dépend de la quantité de chaux disponible qui dépend à son tour du degré d'hydratation du ciment. Le degré d'activité pouzzolanique final est donc fonction du rapport z/c et du degré d'hydratation final  $\alpha_c(\infty)$  du ciment.

On a vu<sup>37</sup> que la quantité x de chaux produite au cours de l'hydratation complète d'un gramme de ciment pouvait se calculer à partir des teneurs en C<sub>3</sub>S et C<sub>2</sub>S du ciment :

$$x = 0,42 \cdot \varphi_{C_3S} + 0,13 \cdot \varphi_{C_2S} \quad (\text{III.36})$$

Pour un ciment moyen, la valeur de x est d'environ 0,3 g/(g de ciment hydraté). On a également vu qu'un gramme de fumée de silice réagit avec environ 1,3 g de chaux lorsque cette dernière est en excès, cette valeur étant de 1,0 g dans le cas de la réaction cendre volante + chaux. On note ces quantités :

$$\begin{cases} x_{fs} = 1,3 \\ x_{cv} = 1,0 \end{cases} \quad (\text{III.37})$$

<sup>35</sup> Voir ci-dessus.

<sup>36</sup> Cette incertitude traduit les différents aspects simplificateurs du modèle : non prise en compte des différences de comportement qui peuvent exister d'un ciment à l'autre (le modèle a été calibré sur des résultats concernant 4 ciments), forme mathématique a priori non parfaitement adaptée...

<sup>37</sup> Voir chapitre I § 1.1.1.



Au maximum  $x/x_z$  g de pouzzolane est donc susceptible de réagir avec la chaux produite par l'hydratation complète d'un gramme de ciment. Dans un béton, la quantité maximale de pouzzolane qui pourra finalement réagir avec la chaux produite vaut alors :

$$z_r(\infty)^{\max} = \frac{x \cdot \alpha_c(\infty) \cdot c}{x_z} \quad (\text{III.38})$$

Si la quantité de pouzzolane est supérieure à cette limite, seule la proportion correspondant à la quantité précédente réagira. Dans le cas contraire, la totalité de la pouzzolane pourra réagir. D'où :

$$\alpha_z(\infty) = \frac{z_r(\infty)}{z} = \min \left[ 1; \frac{x \cdot \alpha_c(\infty)}{x_z \cdot z/c} \right] \quad (\text{III.39})$$

Comme dans le cas du ciment, on a cherché à comparer les résultats donnés par ces modèles à des résultats de mesure. Plusieurs auteurs donnent des résultats de mesure du degré d'activité pouzzolanique de la fumée de silice par RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$  pour des valeurs variées des rapports  $e/c$  et  $z/c$ . On a regroupé ces résultats dans le tableau III.16. On y a également fait figurer les résultats des mesures de l'étude expérimentale effectuées par analyse chimique et thermique (intitulés « thèse DRX-ACT ») et par RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$  (intitulés « thèse RMN »). Le tableau contient également les valeurs du degré d'hydratation du ciment.

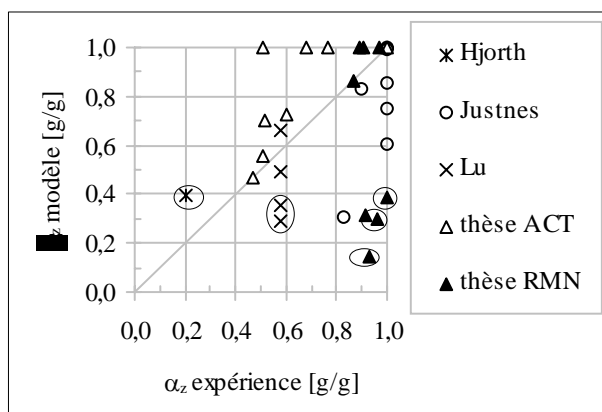
Sur la figure III.7, on a comparé les valeurs expérimentales avec celles données par le modèle. Manifestement, le modèle a du mal à retrouver certaines des valeurs expérimentales. Toutefois, 6 des points du graphique correspondent à des mélanges avec fumées de silice dont le rapport  $z/c$  est supérieur ou égal à 0,30 (points entourés sur le graphique). On est là en dehors des limites usuelles d'utilisation de cette pouzzolane dans le béton.

Par ailleurs, les valeurs de  $\alpha_z$  mesurées dans la présente étude sont entachées d'une certaine incertitude. De plus, le modèle se base sur la valeur du degré d'hydratation du ciment également entachée d'incertitude. Sur la figure III.8, on a représenté les barres d'incertitudes sur les valeurs expérimentales et sur la valeur donnée par le modèle (découlant d'une incertitude sur le degré d'hydratation du ciment). Si l'on met de côté les trois formules dont le rapport  $z/c$  dépasse 0,3, il n'en reste qu'une pour laquelle le modèle n'est toujours pas pertinent une fois prises en compte les incertitudes. Cette comparaison permet donc difficilement de conclure quant à la validité des modèles d'activité pouzzolanique des fumées de silice et des cendres volantes proposés ci-dessus.

Toutefois, ces modèles sont fondés sur des stœchiométries des réactions pouzzolaniques acceptées dans la littérature. Et, contrairement au cas du ciment pour lequel on a vu qu'il s'hydratait parfois moins que ce que prévoient les stœchiométries des réactions, on peut supposer que les pouzzolanes réagiront en respectant ces stœchiométries. En effet, la taille moyenne d'un grain de fumée de silice (1  $\mu\text{m}$ ) est largement inférieure à celle d'un grain de ciment. Contrairement à ce qui se passe dans l'hydratation du ciment, les grains de fumée de silice auront donc a priori complètement réagi avant que la couche de C-S-H autour de ceux-ci ne crée un obstacle infranchissable à la migration de l'eau ou des espèces dissoutes. Dans le cas des cendres volantes, le fait que les particules sont souvent creuses milite dans le même sens.

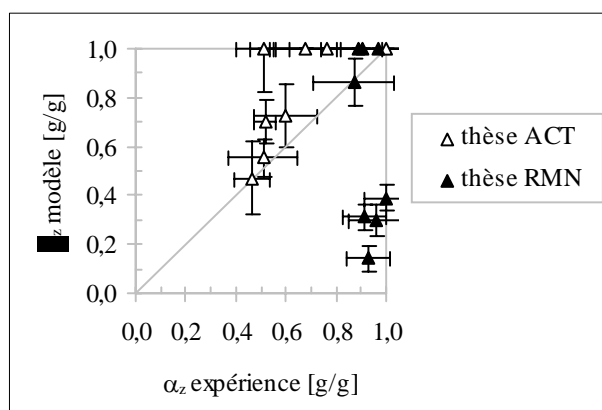
**Tableau III.16.** Valeurs des degrés d'hydratation du ciment et d'activité pouzzolanique de la fumée de silice ou de la cendre volante dans des bétons de e/c et z/c variables.

source	nom formule	e/c [g/g]	x [g/g]	pouz- zolane	z/c [g/g]	échéance <sup>38</sup> [j]	$\alpha_c$ [g/g]	$\alpha_z$ [g/g]	$\alpha_z$ modèle [g/g]
[HJORTH ET AL. 1988]		<b>0,71</b>	0,25	fs	<b>0,43</b>	40	0,67	<b>0,20</b>	0,40
[JUSTNES ET AL. 1992b]		<b>0,22</b>	0,18	fs	<b>0,09</b>	442	0,42	<b>0,90</b>	0,83
id.		<b>0,43</b>	"	"	<b>0,09</b>	442	0,68	<b>1,00</b>	1,00
id.		<b>0,24</b>	"	"	<b>0,19</b>	442	0,33	<b>0,83</b>	0,30
id.		<b>0,48</b>	"	"	<b>0,19</b>	442	0,67	<b>1,00</b>	0,60
[JUSTNES ET AL. 1992a]		<b>0,47</b>	0,21	fs	<b>0,18</b>	112	0,63	<b>1,00</b>	0,75
id.		<b>0,65</b>	"	"	<b>0,18</b>	112	0,71	<b>1,00</b>	0,85
id.		<b>0,82</b>	"	"	<b>0,18</b>	84	0,83	<b>1,00</b>	0,99
[LU ET AL. 1993]		<b>0,21</b>	0,33	fs	<b>0,18</b>	180	0,47	<b>0,58</b>	0,60
id.		<b>0,22</b>	"	"	<b>0,24</b>	180	0,46	<b>0,58</b>	0,44
id.		<b>0,24</b>	"	"	<b>0,36</b>	180	0,50	<b>0,58</b>	0,32
id.		<b>0,30</b>	"	"	<b>0,48</b>	180	0,55	<b>0,58</b>	0,29
thèse DRX-ACT	c <sub>a</sub> 30fs <sub>a</sub> 10	<b>0,30</b>	0,26	fs <sub>a</sub>	<b>0,10</b>	159	0,56	<b>0,51</b>	1,00
id.	c <sub>a</sub> 45fs <sub>a</sub> 05	<b>0,45</b>	"	"	<b>0,05</b>	167	0,72	<b>0,68</b>	1,00
id.	c <sub>a</sub> 45fs <sub>a</sub> 20	<b>0,45</b>	"	"	<b>0,20</b>	142	0,69	<b>0,52</b>	0,70
id.	c <sub>a</sub> 30cv <sub>a</sub> 20	<b>0,30</b>	"	cv <sub>a</sub>	<b>0,20</b>	233	0,55	<b>0,60</b>	0,73
id.	c <sub>a</sub> 45cv <sub>a</sub> 10	<b>0,45</b>	"	"	<b>0,10</b>	255	0,71	<b>0,77</b>	1,00
id.	c <sub>a</sub> 45cv <sub>a</sub> 30	<b>0,45</b>	"	"	<b>0,30</b>	173	0,54	<b>0,46</b>	0,47
id.	c <sub>a</sub> 45cv <sub>b</sub> 10	<b>0,45</b>	"	cv <sub>b</sub>	<b>0,10</b>	286	0,72	<b>1,00</b>	1,00
id.	c <sub>a</sub> 45cv <sub>b</sub> 30	<b>0,45</b>	"	"	<b>0,30</b>	211	0,63	<b>0,51</b>	0,55
thèse RMN	c <sub>a</sub> 30fs <sub>a</sub> 10	<b>0,30</b>	"	fs <sub>a</sub>	<b>0,10</b>	159	0,42	<b>0,87</b>	0,86
id.	c <sub>a</sub> 30fs <sub>a</sub> 30	<b>0,30</b>	"	"	<b>0,30</b>	394	0,21	<b>0,93</b>	0,14
id.	c <sub>a</sub> 45fs <sub>a</sub> 05	<b>0,45</b>	"	"	<b>0,05</b>	167	0,49	<b>0,89</b>	1,00
id.	c <sub>a</sub> 45fs <sub>a</sub> 10	<b>0,45</b>	"	"	<b>0,10</b>	385	0,67	<b>0,90</b>	1,00
id.	c <sub>a</sub> 45fs <sub>a</sub> 20	<b>0,45</b>	"	"	<b>0,20</b>	142	0,29	<b>0,96</b>	0,30
id.	c <sub>a</sub> 45fs <sub>a</sub> 30	<b>0,45</b>	"	"	<b>0,30</b>	361	0,46	<b>0,91</b>	0,31
id.	c <sub>a</sub> 65fs <sub>a</sub> 10	<b>0,65</b>	"	"	<b>0,10</b>	398	0,83	<b>0,97</b>	1,00
id.	c <sub>a</sub> 65fs <sub>a</sub> 30	<b>0,65</b>	"	"	<b>0,30</b>	387	0,57	<b>1,00</b>	0,39

**Figure III.7.** Comparaison entre valeurs mesurées et calculées du degré d'activité pouzzolanique (entourés : résultats concernant des fumées de silice avec un rapport  $z_{fs}/c \geq 0,3$ ).

<sup>38</sup> Pour les bétons de la thèse, l'échéance donnée correspond au temps équivalent à 20 °C des réactions d'hydratation du ciment calculé avec l'énergie d'activation apparente déterminée au paragraphe 2.1.1 du présent chapitre.

Il est vrai que, par ailleurs, les stœchiométries proposées pour les réactions pouzzolaniques supposent un excès de chaux, ce qui n'est plus le cas lorsque le modèle prévoit un degré d'activité pouzzolanique strictement inférieur à l'unité. L'hypothèse selon laquelle, dans ces conditions, la silice réagirait directement avec des hydrates déjà formés est parfois évoquée. Le degré d'activité pouzzolanique pourrait donc être plus élevé que ne le prévoit le modèle pour les forts rapports z/c. Cependant, on possède peu d'information sur la validité de cette hypothèse. Toutefois, on constate que 5 des 6 points de la figure III.7 correspondant à un rapport z/c supérieur à 0,3 ont justement un degré d'activité pouzzolanique nettement supérieur à ce que donne le modèle.



**Figure III.8.** Incertitudes sur les valeurs mesurées et calculées du degré d'activité pouzzolanique  
On a donc choisi, en définitive, de continuer la modélisation sur la base des deux modèles proposés.

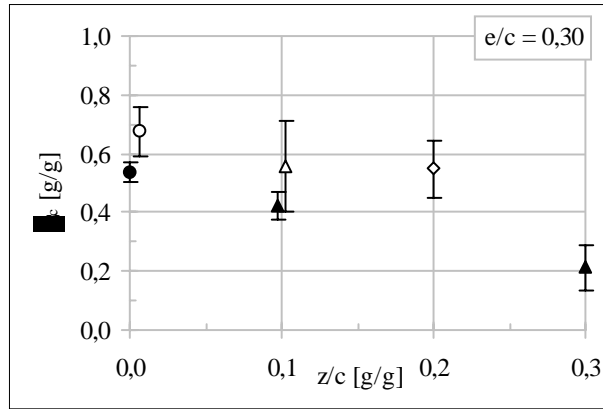
### 1.4.3 Degré d'hydratation du ciment dans les liants mixtes (ciment + pouzzolane)

On a vu<sup>39</sup> qu'en présence de fumée de silice on observait au delà du moyen terme une réduction sensible du degré d'hydratation du ciment, cette réduction étant d'autant plus marquée que le rapport  $z_{fs}/c$  est plus grand. Ce constat a été renouvelé sur deux ensembles de données, constitués de résultats de l'étude expérimentale ou tirés de la littérature, concernant des bétons contenant soit une fumée de silice soit une cendre volante.

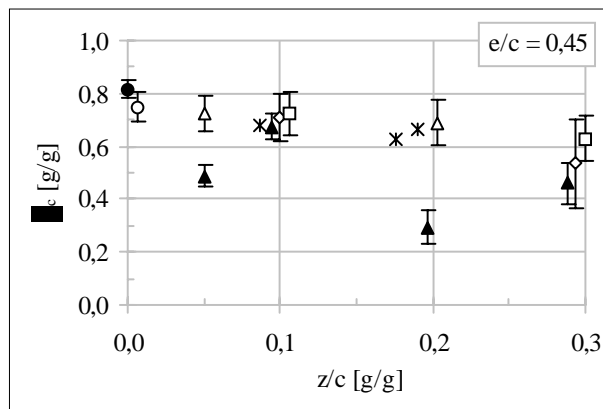
Sur les figures III.9 à III.11, on montre, pour des rapports e/c de 0,30, 0,45 et 0,65 respectivement, l'évolution du degré d'hydratation du ciment avec le rapport z/c<sup>40</sup>. Ces résultats sont ceux des mesures de degré d'hydratation par DRX et par RMN du silicium <sup>29</sup>Si de l'étude expérimentale, auxquels on a ajouté quatre résultats de Justnes et al. correspondant à des rapports e/c sensiblement égaux aux valeurs précédentes (0,43, 0,47 et 0,48 sur le graphe à e/c = 0,45, et 0,65 sur le graphe correspondant à cette valeur). Tous ces résultats ont été présentés dans les tableaux III.15 et III.16. Il faut noter qu'au moment des mesures, les mélanges testés n'avait ni le même âge, ni subi la même histoire de température. Cependant, et malgré les fortes incertitudes sur la plupart des valeurs proposées, on observe bien une tendance à la diminution du degré d'hydratation du ciment en présence de pouzzolane à moyen et long terme.

<sup>39</sup> Voir chapitre I § 1.4.2.

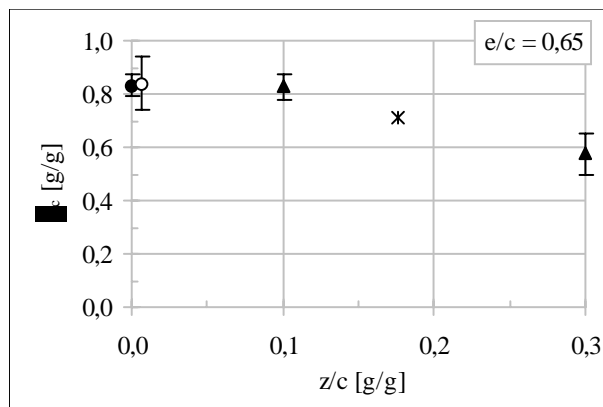
<sup>40</sup> Pour pouvoir faire apparaître les barres d'incertitude sans nuire à la lisibilité des graphes, certains des points ont été légèrement décalés horizontalement.



**Figure III.9.** Degré d'hydratation du ciment en présence de pouzzolane pour un  $e/c$  égal à 0,30 (données thèse : en blanc,  $\alpha_c$  déterminé par DRX ; en noir, par RMN ; triangle :  $z = fs_a$  ; losange :  $z = cv_a$  ; carré :  $z = cv_b$ )



**Figure III.10.** Degré d'hydratation du ciment en présence de pouzzolane pour un  $e/c$  égal à 0,45 environ (données thèse : légende voir figure III.9 ; et données [JUSTNES ET AL. 1992a/1992b] : étoile,  $\alpha_c$  déterminé par RMN,  $z = fs$ )



**Figure III.11.** Degré d'hydratation du ciment en présence de pouzzolane pour un  $e/c$  égal à 0,65 (données thèse et [JUSTNES ET AL. 1992a/1992b], légende voir figures III.9 et III.10)

D'autres résultats ont permis de constater cette tendance à un temps théorique infini. On a montré au paragraphe 1.4.1 comment on pouvait déduire, de la valeur extrapolée à l'infini de

la chaleur mesurée en calorimétrie adiabatique, le degré d'hydratation final du ciment dans des bétons sans addition minérale. Si on appelle  $B(\infty)$  le rapport  $Q(\infty)/(c \cdot q_c)$ , on a vu qu'on avait pour ces bétons :

$$Q(\infty) = \alpha_c(\infty) \cdot c \cdot q_c \Rightarrow \alpha_c(\infty) = \frac{Q(\infty)}{c \cdot q_c} = B(\infty) \quad (\text{III.40})$$

Dans le cas des bétons contenant une pouzzolane, la chaleur totale est la somme de la chaleur produite par les réactions d'hydratation du ciment et de celle produite par les réactions pouzzolaniques :

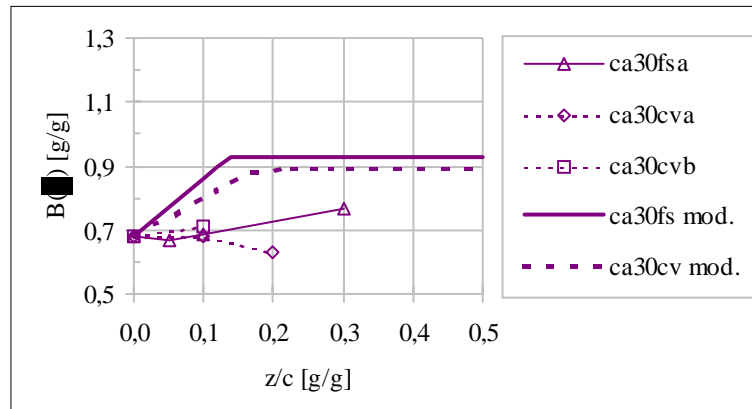
$$Q(\infty) = Q_c(\infty) + Q_z(\infty) = \alpha_c(\infty) \cdot c \cdot q_c + \alpha_z(\infty) \cdot z \cdot q_z \quad (\text{III.41})$$

Le rapport  $B(\infty)$  vaut alors :

$$B(\infty) = \frac{Q(\infty)}{c \cdot q_c} = \alpha_c(\infty) + z/c \cdot \frac{q_z}{q_c} \cdot \alpha_z(\infty) \quad (\text{III.42})$$

Cette valeur a été calculée pour l'ensemble des bétons testés en calorimétrie adiabatique et contenant une pouzzolane, qu'ils soient à base de ciment  $c_a$  ou de ciment  $c_b$ .

Si le degré d'hydratation du ciment n'était pas influencé par la présence de la pouzzolane,  $B(\infty)$  serait une fonction linéaire du rapport  $z/c$ , au moins pour les faibles valeurs de ce dernier pour lesquelles le degré d'activité pouzzolanique est égal à 1. Pour les valeurs élevées du rapport  $z/c$ , toujours dans l'hypothèse d'une influence nulle des pouzzolanes sur le degré d'hydratation du ciment,  $B(\infty)$  devrait "plafonner" conformément à la forme des modèles des degrés d'activité pouzzolanique. Les figures III.12 à III.14 comparent la valeur de  $B(\infty)$  expérimentale avec celle calculée dans les hypothèses précédentes pour des valeurs du rapport  $e/c$  de 0,30, 0,45 et 0,65. Chacune des figures comprend les valeurs correspondant aux bétons à base de ciment  $c_a$  contenant la fumée de silice  $fs_a$  ou les cendres volantes  $cv_a$  ou  $cv_b$ .



**Figure III.12.** Valeurs de  $B(\infty)$  pour un rapport  $e/c = 0,30$  (données thèse)

Les courbes théoriques surestiment largement les valeurs expérimentales. Cela confirme clairement l'existence d'une réduction du degré d'hydratation du ciment en présence de pouzzolane. Pour une valeur donnée de  $e/c$ , cette réduction semble "suivre" l'activité pouzzolanique et pourrait donc être liée à la quantité de pouzzolane ayant réagi. Or on a vu que cette diminution est probablement due à l'adsorption d'eau par les C-S-H issus de la

réaction pouzzolanique<sup>41</sup>. Pour un type de pouzzolane donné, la quantité d'eau adsorbée est a priori proportionnelle à la quantité de pouzzolane ayant réagi, ce qui est cohérent avec les constatations précédentes.

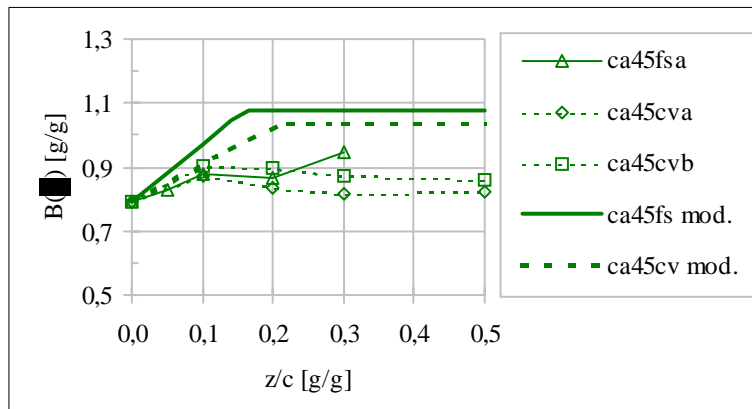


Figure III.13. Valeurs de  $B(\infty)$  pour un rapport  $e/c = 0,45$  (données thèse)

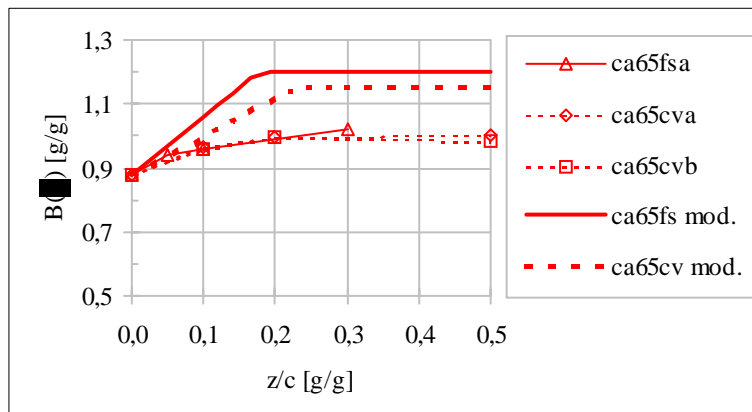


Figure III.14. Valeurs de  $B(\infty)$  pour un rapport  $e/c = 0,65$  (données thèse)

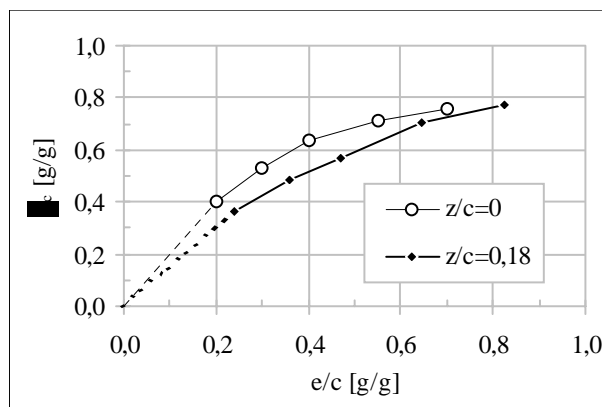


Figure III.15. Degré d'hydratation du ciment en fonction de  $e/c$ <sup>42</sup> avec  $z/c = 0,18-0,19$  (données [Justnes])

<sup>41</sup> Voir chapitre I § 1.4.2.

<sup>42</sup> On a extrapolé les courbes jusqu'à une valeur nulle du rapport  $e/c$  pour donner une vision globale du phénomène.

Par ailleurs, les données de Justnes et al. permettent de comparer l'évolution, avec le rapport  $e/c$ , du degré d'hydratation du ciment en l'absence et en présence de fumée de silice pour un rapport  $z/c$  se situant autour de 0,18-0,19. La figure III.15 précédente illustre cette comparaison.

L'écart entre les deux courbes augmente dans un premier temps avec le rapport  $e/c$ , passe par un maximum lorsque  $e/c$  vaut environ 0,40, puis diminue. Cette valeur de  $e/c$  correspond environ à celle pour laquelle la totalité de la fumée de silice réagit. En dessous de cette valeur, en première approximation, le degré d'hydratation du ciment est proportionnel au rapport  $e/c$ . Toujours en première approximation, il en va de même de la quantité de chaux produite, donc de la quantité de pouzzolane pouvant réagir et donc la quantité d'eau adsorbée. Cela se traduit par une réduction du degré d'hydratation du ciment proportionnelle au rapport  $e/c$ . Au delà de la valeur de 0,4, la quantité de pouzzolane pouvant réagir n'augmente plus. La quantité d'eau adsorbée reste donc constante, et la réduction du degré d'hydratation du ciment, qui ne dépend presque plus du rapport  $e/c$  pour les valeurs élevées, devient faible.

De ces constats, on a tenté de déduire un modèle de degré d'hydratation du ciment en présence de pouzzolane. On l'a construit en prenant en compte un rapport  $e/c$  diminué d'une quantité  $\delta$  :

$$\alpha_c(\infty) = 1 - \exp[-3,3 \cdot (e/c - \delta)] \quad (\text{III.43})$$

Dans un premier temps, on a exprimé  $\delta$  proportionnellement à la quantité de pouzzolane ayant réagi rapportée à la quantité de ciment :

$$\delta = D_z \cdot \frac{z_r(\infty)}{c} \quad (\text{III.44})$$

où  $D_z$  est le coefficient de proportionnalité entre la quantité d'eau adsorbée et la quantité de pouzzolane ayant réagi (en g/g). Une fumée de silice comportant plus de silice réactive qu'une cendre volante, le coefficient  $D_{fs}$  est, a priori, plus important que le coefficient  $D_{cv}$ . Par ailleurs :

$$z_r(\infty) = z \cdot \alpha_z(\infty) = z \cdot \min \left[ 1; \frac{x \cdot \alpha_c(\infty)}{x_z \cdot z/c} \right] \quad (\text{III.45})$$

D'où :

$$\delta = D_z \cdot z/c \cdot \min \left[ 1; \frac{x \cdot \alpha_c(\infty)}{x_z \cdot z/c} \right] = D_z \cdot \min \left[ z/c; \frac{x \cdot \alpha_c(\infty)}{x_z} \right] \quad (\text{III.46})$$

On voit que, dans ce modèle,  $\delta$  dépend du degré d'hydratation du ciment. Ce dernier est donc défini de manière implicite. On a calibré ce modèle sur l'ensemble des valeurs de  $B(\infty)$  correspondant aux 45 bétons de l'étude expérimentale contenant du ciment  $c_a$  et une pouzzolane. Le calibrage s'est fait en déterminant les valeurs des constantes  $D_z$  minimisant la somme des écarts quadratiques entre les mesures et les prévisions du modèle<sup>43</sup>. Toutefois, le modèle ainsi obtenu montrait un biais systématique. Il sous-estimait les valeurs expérimentales pour les valeurs faibles de  $e/c$  ( $\delta$  trop fort) et les surestimait pour des  $e/c$

<sup>43</sup> Sur la base de la composition potentielle en phases d'après Bogue, la valeur de  $x$  est de 0,26 pour le ciment  $c_a$ . Pour calculer les valeurs de  $\alpha_c(\infty)$ , on a d'abord calculé le degré d'hydratation du ciment sans réduction ( $\delta = 0$ ) ; on a ensuite itérativement calculé la valeur réduite de  $\alpha_c$  en prenant, pour le calcul de  $\delta$ , la valeur de  $\alpha_c$  obtenue à l'itération précédente jusqu'à ce que l'écart entre deux valeurs successives de  $\alpha_c$  ne soit plus significatif.

élevés ( $\delta$  trop faible). On a donc ajouté à  $\delta$  un terme multiplicatif permettant de corriger de biais et dépendant de  $e/c$  sous la forme d'une exponentielle :

$$\delta = D_z \cdot \min \left[ z/c; \frac{x \cdot \alpha_c(\infty)}{x_z} \right] \cdot \exp(F \cdot e/c) \quad (\text{III.47})$$

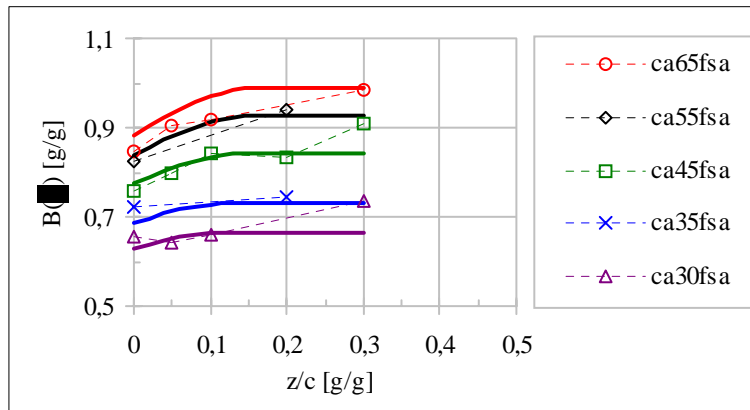
où  $F$  est une constante ne dépendant pas du type de pouzzolane. Un nouveau calibrage a donné les valeurs suivantes :

$$\begin{cases} D_{fs} = 0,6 \text{ g/g} \\ D_{cv} = 0,4 \text{ g/g} \\ F = 1,6 \end{cases} \quad (\text{III.48})$$

La teneur en silice réactive d'une cendre volante est de l'ordre de la moitié de celle d'une fumée de silice et la phase alumineuse de la cendre, contrairement à la phase siliceuse, consomme de l'eau d'un point de vue chimique. Cela est cohérent avec le fait que la valeur obtenue pour  $D_{cv}$  est un peu supérieure à la moitié de celle obtenue pour  $D_{fs}$ .

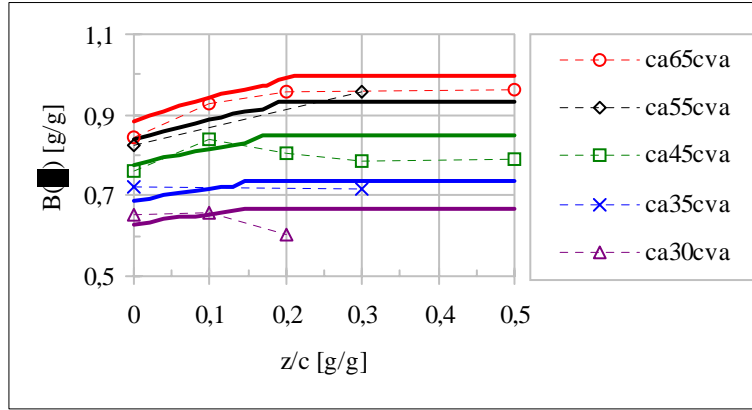
Par ailleurs, la valeur du coefficient  $F$  est telle que la réduction  $\delta$  est environ 60 % plus grande pour un rapport  $e/c$  de 0,6 que pour un rapport de 0,3, toutes choses étant égales par ailleurs. Pour les faibles valeurs de  $e/c$ , on sait que les C-S-H se structurent différemment que pour les valeurs élevées de  $e/c$ . Ils sont plus compacts, ce qui correspond à une plus grande densité macroscopique. Cela pourrait expliquer la plus faible "consommation" d'eau par les C-S-H formés au cours des réactions pouzzolaniques.

Sur les figures III.16 à III.18, on a représenté les valeurs de  $B(\infty)$  des bétons contenant respectivement la fumée de silice  $fs_a$ , la cendre volante  $cv_a$  et la cendre volante  $cv_b$ . Chaque graphe comporte les séries de bétons à  $e/c$  variant de 0,30 à 0,65. On y a également représenté les valeurs données par le modèle.

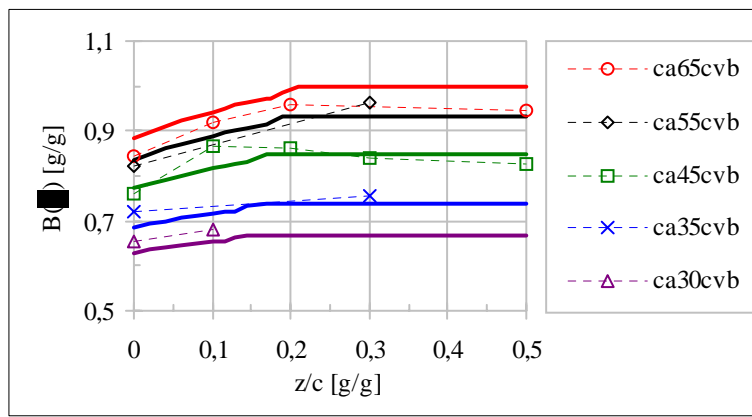


**Figure III.16.** Valeurs  $B(\infty)$  des bétons contenant la fumée de silice  $fs_a$  - Expérience et modèle (données thèse)





**Figure III.17.** Valeurs  $B(\infty)$  des bétons contenant la cendre volante  $cv_a$  - Expérience et modèle (données thèse)



**Figure III.18.** Valeurs  $B(\infty)$  des bétons contenant la cendre volante  $cv_b$  - Expérience et modèle (données thèse)

## 1.5 Etude du modèle

### 1.5.1 Synthèse des différentes sous-parties

Dans les paragraphes précédents (1.1 à 1.4), on a construit les éléments du modèle d'élévation de température finale des bétons en conditions adiabatiques :

$$\Delta\theta(\infty) = \frac{Q(\infty)}{C^{th}} \quad (III.49)$$

On rappelle ici ces différents éléments.

La capacité thermique moyenne du béton se calcule sur la base de la composition du béton frais et des capacités thermiques massiques des constituants à 20°C :

$$\overline{C^{th}} \approx C^{th} = \sum_{i=\text{constituants}} m_i \cdot c_i^{th} \quad (III.50)$$

Les capacités thermiques massiques des constituants sont rappelées dans le tableau III.17. En cas d'absence d'information sur la nature des granulats, on prendra une capacité thermique massique de 0,8 J/K/g pour ces derniers.

**Tableau III.17** Capacités thermiques massiques à 20 °C des constituants du béton (en J/K/g)

	$c_i^{th}$
Granulats siliceux	0,73
calcaires	0,84
dolomitiques	0,89
Ciment anhydre	0,76
Fumée de silice	0,73
Cendre volante	0,73
Eau	4,19

En l'absence de pouzzolane, la quantité de chaleur  $Q(\infty)$  s'écrit :

$$Q(\infty) = \alpha_c(\infty) \cdot c \cdot q_c \quad (III.51)$$

La quantité de ciment est donnée par la composition du béton. La chaleur d'hydratation du ciment (en J/g) se calcule sur la base des teneurs en phases (en g/g) du ciment :

$$q_c = 510 \cdot \varphi_{C3S} + 260 \cdot \varphi_{C2S} + 1100 \cdot \varphi_{C3A} + 410 \cdot \varphi_{C4AF} \quad (III.52)$$

Le degré d'hydratation final dépend du rapport  $e/c$  :

$$\alpha_c(\infty) = 1 - \exp(-3,3 \cdot e/c) \quad (III.53)$$

En présence de pouzzolane, un terme correspondant à la réaction pouzzolanique apparaît dans l'expression de la quantité de chaleur dégagée :

$$Q(\infty) = \alpha_c(\infty) \cdot c \cdot q_c + \alpha_z(\infty) \cdot z \cdot q_z \quad (III.54)$$

Le degré d'hydratation final du ciment est défini implicitement à partir d'un rapport  $e/c$  diminué :

$$\alpha_c(\infty) = 1 - \exp[-3,3 \cdot (e/c - \delta)] \quad (III.55)$$

où, si la pouzzolane est une fumée de silice :

$$\delta = 0,6 \cdot \min \left[ z_{fs} / c ; \frac{x}{1,3} \cdot \alpha_c(\infty) \right] \cdot \exp(1,6 \cdot e/c) \quad (III.56)$$

et dans le cas d'une cendre volante :

$$\delta = 0,4 \cdot \min \left[ z_{cv} / c ; \frac{x}{1,0} \cdot \alpha_c(\infty) \right] \cdot \exp(1,6 \cdot e/c) \quad (III.57)$$

La quantité de chaux « x » produite au cours de l'hydratation d'un gramme de ciment se calcule avec les teneurs en silicates du ciment :

$$x = 0,42 \cdot \varphi_{C_3S} + 0,13 \cdot \varphi_{C_2S} \quad (III.58)$$

Pour une fumée de silice, le degré d'activité pouzzolanique final vaut :

$$\alpha_{fs}(\infty) = \min \left[ 1 ; \frac{x \cdot \alpha_c(\infty)}{1,3 \cdot z_{fs} / c} \right] \quad (III.59)$$

Pour une cendre volante, on a :

$$\alpha_{cv}(\infty) = \min \left[ 1 ; \frac{x \cdot \alpha_c(\infty)}{1,0 \cdot z_{cv} / c} \right] \quad (\text{III.60})$$

La quantité de pouzzolane est donnée par la composition du béton. La chaleur de réaction de la pouzzolane est de 860 J/g dans le cas d'une fumée de silice, et de 560 J/g s'il s'agit d'une cendre volante.

### 1.5.2 Domaine de validité

Les différentes parties du modèle comportent à leur tour des modèles dont la plupart sont antérieurs aux présents travaux : capacité thermique, chaleur massique d'hydratation du ciment, degré final d'activité pouzzolanique. Sont nouveaux les modèles donnant les chaleurs massiques de réaction des pouzzolane et celui estimant le degré final d'hydratation du ciment avec ou sans pouzzolane est nouveau.

Les chaleurs de réactions des pouzzolanes ont été déterminées précisément, et pour chaque type de pouzzolane sur un nombre significatif de produits, ce qui a permis de justifier le choix de prendre une valeur constante de chaleur de réaction par famille, fumée de silice ou cendre volante.

Pour le modèle de degré d'hydratation final du ciment sans pouzzolane, des valeurs concernant différents ciments ont été là aussi déterminées précisément avant d'être utilisées pour construire un modèle dont la forme mathématique a été choisie pour permettre de traduire les mécanismes physico-chimiques de l'hydratation du ciment. Dans cette étape, une unique constante a été déterminée sur la base d'une quinzaine de résultats expérimentaux.

A partir du modèle précédent validé, la réduction du degré final d'hydratation du ciment en présence de pouzzolane a été à son tour modélisée en confrontant les prévisions du modèle général d'élévation de température aux valeurs finales d'élévation de température expérimentales mesurées sur différents bétons au cours des présents travaux<sup>44</sup>. Avant cette ultime étape, tous les autres paramètres intervenant dans le modèle global avaient été déterminés avec soin. La forme de ce dernier modèle a de nouveau été choisie pour permettre de traduire les mécanismes physico-chimiques liés à l'hydratation du ciment et aux réactions pouzzolaniques. En outre, seules trois constantes interviennent dans ce modèle, et une cinquantaine de résultats expérimentaux, concernant de nombreuses pouzzolanes, sont intervenus dans leur détermination.

Cette démarche a été construite de façon à donner au modèle global proposé un domaine de validité dépassant a priori largement le cadre des formules testées dans les présents travaux.

### 1.5.3 Précision

La précision du modèle a été, d'une part, calculée sous la forme d'une incertitude découlant des incertitudes liées aux différents sous modèles et, d'autre part, déterminée sur l'ensemble des résultats du plan expérimental.

#### Calcul de l'incertitude attachée aux prévisions du modèle

Le modèle s'écrit :

---

<sup>44</sup> La confrontation s'est faite en réalité sur les valeurs de  $B(\infty)$  qui sont pratiquement proportionnelles aux élévations finales de température.

$$\Delta\theta(\infty) = \frac{Q(\infty)}{C^{th}} = \frac{Q_c(\infty) + Q_z(\infty)}{C^{th}} \quad (III.61)$$

Avec :

$$Q_i(\infty) = \alpha_i(\infty) \cdot i \cdot q_i \quad (III.62)$$

On montre alors que (on a enlevé la référence à un temps infini pour alléger l'écriture) :

$$\frac{\delta\Delta\theta}{\Delta\theta} = \sqrt{\left(\frac{\delta C^{th}}{C^{th}}\right)^2 + \left(\frac{Q_c}{Q}\right)^2 \cdot \left[\left(\frac{\delta q_c}{q_c}\right)^2 + \left(\frac{\delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\delta \alpha_c}{\alpha_c}\right)^2\right] + \left(\frac{Q_z}{Q}\right)^2 \cdot \left[\left(\frac{\delta q_z}{q_z}\right)^2 + \left(\frac{\delta z}{z}\right)^2 + \left(\frac{\delta \alpha_z}{\alpha_z}\right)^2\right]} \quad (III.63)$$

En prenant les valeurs moyennes suivantes (estimées) :

$$\begin{aligned} \delta C^{th}/C^{th} &\approx 3 \% \\ \delta q_c/q_c &\approx 5 \% \\ \delta q_{fs}/q_{fs} &\approx 3 \% \\ \delta q_{cv}/q_{cv} &\approx 9 \% \\ \delta c/c \approx \delta z/z &\approx 1 \% \\ \delta \alpha_c &\approx 0,1 \text{ g/g} \\ \delta \alpha_z &\approx 0,2 \text{ g/g} \end{aligned}$$

on arrive, selon les valeurs choisies pour  $c/c$  et  $z/z$ , à des incertitudes relatives sur l'élévation finale de température de 10 à 15 %.

#### Précision sur l'ensemble des résultats du plan expérimental

On a déterminé la précision du modèle sur l'ensemble des formules testées, pour deux hypothèses différentes :

- d'abord en considérant la valeur mesurée de la chaleur massique d'hydratation du ciment  $c_a$ ,
- puis en se plaçant strictement dans le cadre de l'application du modèle, c'est à dire en prenant en compte la valeur estimée sur la base des teneurs en phases calculées par la formule de Bogue<sup>45</sup>.

La précision a été caractérisée en analysant les écarts absolus et relatifs –  $\varepsilon$  et  $\varepsilon_{\%}$  – entre les valeurs de l'élévation de température finale données par le modèle et celles mesurées :

$$\begin{cases} \varepsilon = \Delta\theta^{\text{modèle}}(\infty) - \Delta\theta^{\text{expérimentale}}(\infty) \\ \varepsilon_{\%} = \frac{\varepsilon}{\Delta\theta^{\text{expérimentale}}(\infty)} \end{cases} \quad (III.64)$$

On a calculé ces écarts sur l'ensemble des formules, ainsi que sur les sous-ensembles constitués des bétons sans pouzzolane, des bétons avec fumée de silice et des bétons avec cendre volante. Dans chacun des cas, on donne les valeurs maximale et minimale des écarts, leur moyenne et la moyenne de leurs valeurs absolues. Pour l'ensemble des formules, on donne également le centile à 95 % des valeurs absolues des écarts, c'est à dire la valeur telle que 95 % des écarts en valeur absolue lui sont inférieurs. Ces résultats sont regroupés dans les tableaux III.18 et III.19.

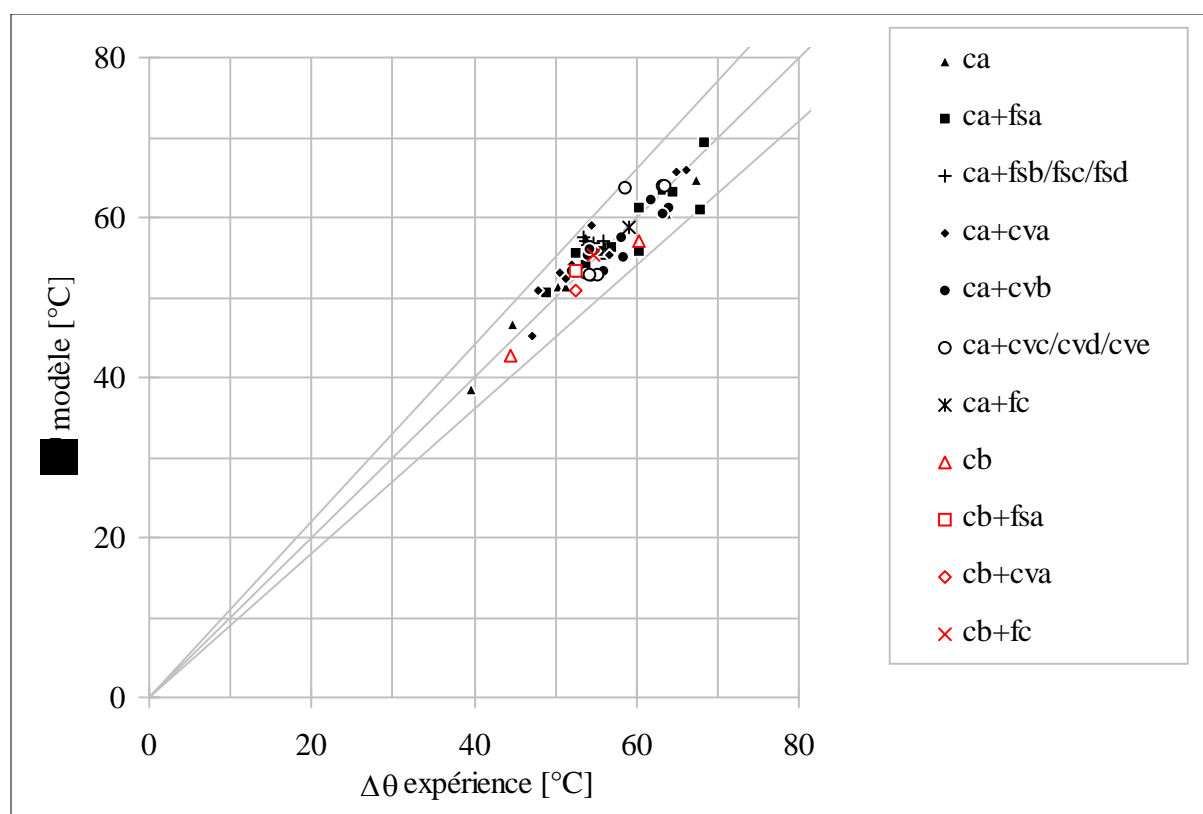
Sur les figures III.19 et III.20, on a comparé, pour les 59 formules étudiées, les élévations de température finales données par le modèle aux valeurs expérimentales extrapolées. Le fuseau correspond à une précision relative de  $\pm 10 \%$ .

<sup>45</sup> Dans le cas du ciment  $c_b$ , c'est la valeur estimée, seule disponible, qui a été utilisée dans les deux cas.

Dans le premier cas (valeur mesurée de  $q_{ca}$ ), la moyenne des écarts sur l'ensemble des formules est pratiquement nulle ce qui signifie que le modèle n'introduit pas de biais systématique. L'écart maximal est de 10 %. La moyenne des écarts en valeurs absolues est de 2 °C en absolu, et se limite à 3 % en relatif. Enfin, le centile à 95 % des écarts en valeur absolue est inférieur à 5 °C en absolu et à 8 % en relatif.

**Tableau III.18.** Analyse des écarts absolus et relatifs entre modèle et expérience ( $\varepsilon$  en °C) (valeur mesurée de la chaleur massique d'hydratation du ciment  $c_a$ )

	nombre de formules testées	minimum		maximum		moyenne		moyenne des valeurs absolues		centile 95 % des valeurs absolues	
		$\varepsilon$	$\varepsilon\%$	$\varepsilon$	$\varepsilon\%$	$\varepsilon$	$\varepsilon\%$	$\varepsilon$	$\varepsilon\%$	$\varepsilon$	$\varepsilon\%$
$c_{(i)} (+fc)$	12	-3	-5 %	2	4 %	-0,6	-1 %	1	3 %	-	-
$c_{(i)} + fs_{(i)}$	19	-7	-10 %	4	8 %	0,4	1 %	2	3 %	-	-
$c_{(i)} + cv_{(i)}$	28	-3	-6 %	5	9 %	0,1	0 %	2	3 %	-	-
<b>tous</b>	<b>59</b>	<b>-7</b>	<b>-10 %</b>	<b>5</b>	<b>9 %</b>	<b>0,1</b>	<b>0 %</b>	<b>2</b>	<b>3 %</b>	<b>4,6</b>	<b>7,6 %</b>



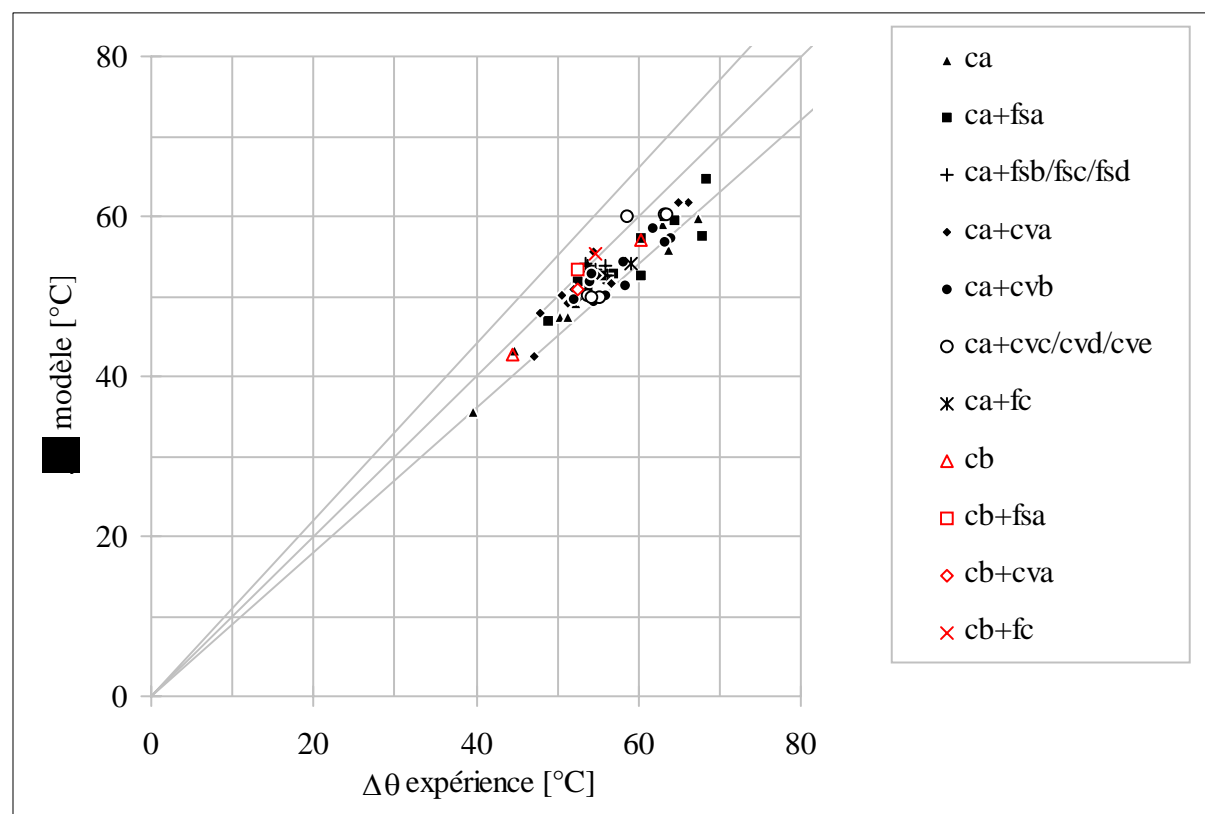
**Figure III.19.** Élévation de température finale des bétons en conditions adiabatiques - Comparaison modèle / expérience (valeur mesurée de la chaleur massique d'hydratation du ciment  $c_a$ )

Dans le second cas (valeur estimée de  $q_{ca}$ ), la moyenne des écarts relatif sur l'ensemble des formules est de - 6 % : le modèle sous-estime la réalité. Ceci découle naturellement de l'utilisation de la valeur estimée de  $q_c$  : le modèle fonctionne de façon purement prédictive. Pour l'un des sous-modèle ( $q_c$ ), la valeur vraie se situe en limite de son l'intervalle d'incertitude, ce qui se ressent sur la valeur finale. Dans ce cas, l'incertitude sur l'ensemble des résultats (12 %) est cohérente avec celle annoncée pour le modèle (10-15 %).

Ces deux cas montrent que, lorsque le modèle s'écarte trop de résultats expérimentaux, il est possible de recalibrer la valeur de  $q_c$  sur la base de ces résultats pour la « réinjecter » dans le modèle à la place de la valeur estimée par la composition en phases de Bogue. Cela permet d'améliorer la qualité des prévisions suivantes.

**Tableau III.19.** Analyse des écarts absolus et relatifs entre modèle et expérience ( $\varepsilon$  en  $^{\circ}\text{C}$ ) (valeur estimée de la chaleur massique d'hydratation du ciment  $c_a$ )

	nombre de formules testées	minimum		maximum		moyenne		moyenne des valeurs absolues		centile 95 % des valeurs absolues	
		$\varepsilon$	$\varepsilon_{\%}$	$\varepsilon$	$\varepsilon_{\%}$	$\varepsilon$	$\varepsilon_{\%}$	$\varepsilon$	$\varepsilon_{\%}$	$\varepsilon$	$\varepsilon_{\%}$
$c_{(i)} (+fc)$	12	-8	-12 %	1	1 %	-3,7	-7 %	4	6 %	-	-
$c_{(i)} + fs_{(i)}$	19	-10	-15 %	1	2 %	-2,9	-5 %	3	5 %	-	-
$c_{(i)} + cv_{(i)}$	28	-7	-12 %	1	2 %	-3,2	-6 %	3	6 %	-	-
<b>tous</b>	<b>59</b>	<b>-10</b>	<b>-15 %</b>	<b>1</b>	<b>2 %</b>	<b>-3,2</b>	<b>-6 %</b>	<b>3</b>	<b>6 %</b>	<b>7,7</b>	<b>12 %</b>



**Figure III.20.** Élévation de température finale des bétons en conditions adiabatiques - Comparaison modèle / expérience (valeur estimée de la chaleur massique d'hydratation du ciment  $c_a$ )

On notera que sur les cinq formules incorporant du ciment  $c_b$ , les prévisions s'avèrent de bonne qualité : 2  $^{\circ}\text{C}$  d'écart en moyenne. A noter dans ce cas, d'une part, que les valeurs concernées n'ont pas servi aux calibrages des sous-modèles et, d'autre part, que le modèle fonctionne sur la base de la valeur de la chaleur  $q_{cb}$  estimée à partir de la composition de Bogue. Ces résultats constituent donc un bon complément de validation pour le modèle.

## 2. RECONSTRUCTION DE LA CINÉTIQUE D'HYDRATATION D'UN BETON A PARTIR DE CELLES DES REACTIONS D'HYDRATATION ET POZZOLANQUES

Dans la deuxième partie de ce chapitre, on a étudié la cinétique de production de chaleur dans le béton en cours de prise. Dans un premier temps, on s'est attaché à caractériser les cinétiques des différents types de réactions qui se produisent dans un béton : réactions d'hydratation du ciment et, pour les bétons contenant une pouzzolane, réaction pouzzolanique de cette dernière avec la chaux. Une fois déterminées les caractéristiques *propres* des cinétiques de ces deux types de réaction, on s'est intéressé à la cinétique *globale* d'hydratation des bétons, en particulier de ceux contenant à la fois du ciment et une pouzzolane (liant mixte).

On a vu<sup>46</sup> que, en acceptant l'hypothèse selon laquelle les cinétiques des réactions d'hydratation et pouzzolaniques suivent la relation d'Arrhénius :

$$\frac{d\xi}{dt} = \tilde{A} \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (\text{III.65})$$

où  $\xi$  est le degré d'avancement de la réaction,  
 $\tilde{A}$  une fonction qui dépend du degré d'avancement :  $\tilde{A} = \tilde{A}(\xi)$ ,  
 $E$  l'énergie d'activation (en J/mol),  
 $R$  la constante des gaz parfaits (8,31 J/mol/K),  
 $T$  la température absolue du mélange (en K).

la caractérisation de ces cinétiques revient à déterminer :

- la courbe  $\tilde{A}(\xi)$ , proportionnelle à la vitesse d'hydratation en conditions isothermes,
- la valeur de l'énergie d'activation  $E$  de la réaction, qui traduit la sensibilité de la vitesse de réaction à la température.

La méthode de détermination de  $E$  et de  $\tilde{A}$  sur la base d'essais calorimétriques a été présentée au paragraphe 3.5 du chapitre II.

On a déterminé l'énergie d'activation des réactions d'hydratation ou pouzzolaniques pour les liants les plus utilisés dans les présents travaux : le ciment  $c_a$ , la fumée de silice  $fs_a$  et la cendre volante  $cv_a$ . Par contre, l'étude de  $\tilde{A}$  a été menée sur l'ensemble des ciments et des pouzzolanes.

L'ensemble des données relatives aux enregistrements de température et de chaleur présentés dans cette partie sont regroupées en annexe F.

### 2.1 Caractérisation de la cinétique des réactions d'hydratation des ciments $c_a$ et $c_b$

L'énergie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment  $c_a$  a été déterminée sur la base de résultats d'essais de calorimétrie isotherme (3 essais) ou adiabatique (1 essai) effectués sur la formule  $c_{a55}$  ne contenant ni addition minérale ni adjuvant.

Une fois obtenue la valeur de l'énergie d'activation, on a calculé les courbes  $\tilde{A}(\xi)$  de tous les bétons dont le ciment était le ciment  $c_a$  et qui ne contenaient pas de pouzzolane. Si l'énergie d'activation traduit l'influence de la seule température sur la vitesse des réactions d'hydratation, la fonction  $\tilde{A}(\xi)$ , elle, "contient" les influences de tous les autres paramètres ayant une incidence sur la cinétique des réactions d'hydratation. Les bétons testés dans l'étude

<sup>46</sup>voir chapitre I § 1.3.2.





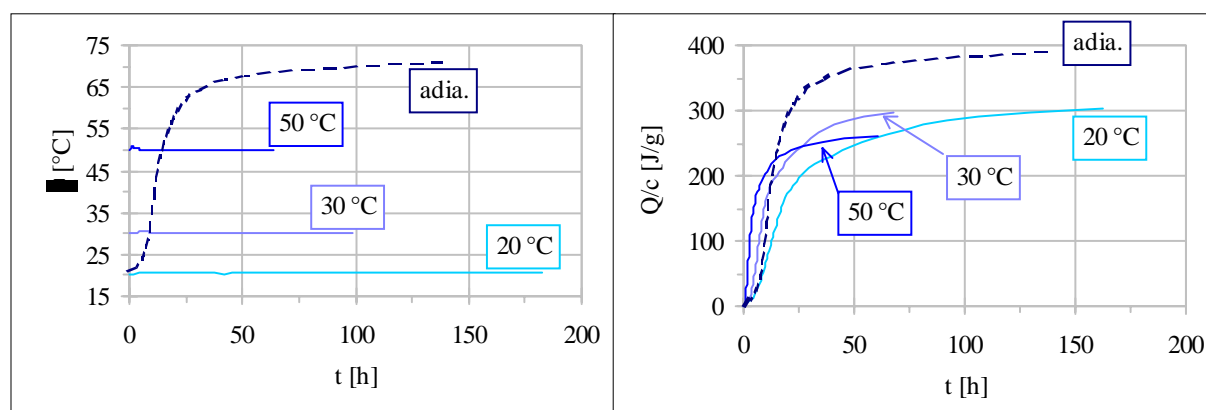
expérimentale ont permis d'étudier l'influence de certains de ces paramètres : le rapport e/c et l'étendue du squelette granulaire. Cette étape a conduit à s'intéresser également à un effet secondaire de type "retardateur" du superplastifiant utilisé dans certaines des formules.

Dans le cas du ciment  $c_b$ , l'énergie d'activation n'a pas été déterminée. On a pris une valeur « moyenne » pour étudier la forme de  $\tilde{A}$ .

Enfin, l'exploitation du résultat de l'essai calorimétrique à la bouteille de Langavant sur mortier a permis de comparer la fonction  $\tilde{A}$  déduite de cet essai à celle issue des autres résultats.

### 2.1.1 Énergie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment $c_a$

Les courbes de températures et les courbes de chaleur issues des quatre essais sont représentées sur la figure III.21.



**Figure III.21.** Courbes  $\theta$  et  $Q/c$  des essais de calorimétrie isotherme et adiabatique sur béton  $c_a55$

Les valeurs asymptotiques  $Q(\infty)$  des courbes précédentes ont été déterminées par extrapolation<sup>47</sup>. Elles sont indiquées dans le tableau III.20.

**Tableau III.20.** Valeurs asymptotiques extrapolées des courbes calorimétriques sur béton  $c_a55$  (en J/g)

essai	$Q(\infty)$
isotherme à 20 °C	330
isotherme à 30 °C	324
isotherme à 50 °C	273
adiabatique	406

Si les deux premières valeurs sont pratiquement égales, la troisième leur est, par contre, largement inférieure. Toutefois, la diminution de la valeur finale mesurée lorsque la température de l'essai augmente est un constat classique. La dernière valeur, par contre, dépasse toutes les autres alors que la température maximale atteinte dans l'essai adiabatique excède largement 50 °C. Les incertitudes sur les résultats des deux types d'essai (10 à 15 %) pourraient, à la limite, expliquer la différence des valeurs entre l'essai adiabatique et l'essai isotherme à 20 °C. Mais on verra dans la suite, qu'on trouve pour les pâtes de pouzzolane et de chaux des écarts également importants et dans le même sens. Il est difficile d'attribuer ces

<sup>47</sup> Voir annexe F.

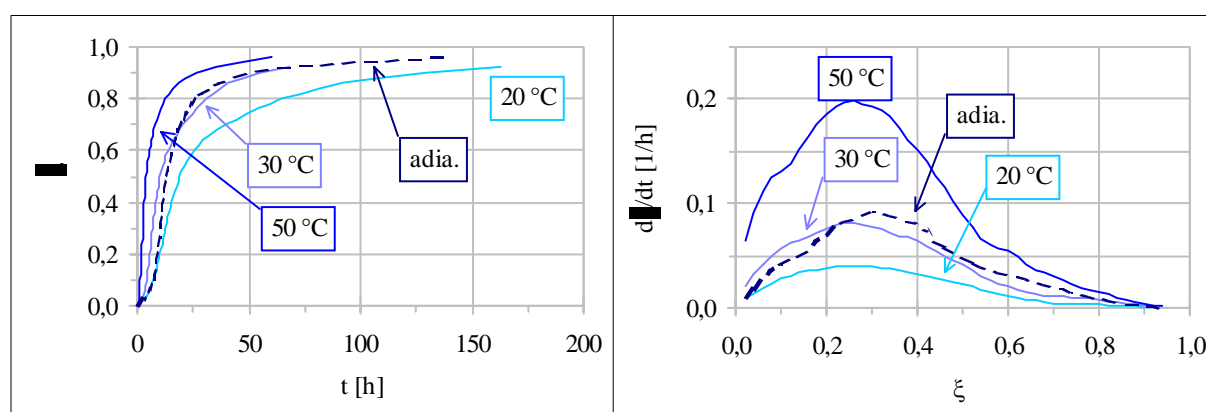
répétitions à une coïncidence. On peut chercher à attribuer le phénomène au fait que le mode de calcul de la quantité de chaleur  $Q$  est très différent d'un essai à l'autre : on procède par intégration du flux de chaleur produite dans l'essai isotherme alors qu'on la calcule, dans l'essai adiabatique, en multipliant l'élévation de température par la capacité thermique de l'échantillon testé. L'écart pourrait provenir d'une erreur sur la valeur estimée de la capacité thermique. Or, d'une part, cette incertitude est déjà comprise dans l'incertitude totale citée ci-dessus et, d'autre part, on a vu au paragraphe 1.1.4 du présent chapitre que dans l'évaluation de la capacité thermique moyenne du béton, on tend plutôt à sous-estimer cette dernière, ce qui va à l'opposé du sens de la différence observée. Cependant, cet écart entre les valeurs extrapolées entraîne peu de conséquence sur la valeur de l'énergie d'activation puisque l'obtention des courbes  $\xi$  par la normalisation des courbes de chaleur élimine toute éventuelle erreur multiplicative sur  $Q$ . La question reste toutefois posée.

Des courbes de chaleur et de leurs valeurs asymptotiques respectives, on a déduit les degrés d'avancement dans chacun des essais :

$$\xi(t) = \frac{Q(t)}{Q(\infty)} \quad (\text{III.66})$$

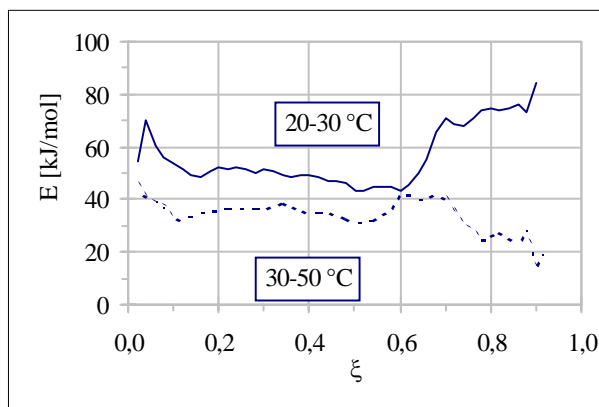
Les courbes  $\xi(t)$  et leurs courbes dérivées sont représentées sur la figure III.22. Des courbes dérivées, on a déduit la valeur de l'énergie d'activation en fonction du degré d'avancement. Dans un premier temps, on a procédé en déterminant l'énergie d'activation sur deux « plages » de températures – 20-30 °C et 30-50 °C – en ne considérant à chaque fois que les deux courbes  $d\xi/dt$  correspondantes<sup>48</sup>. Le résultat est montré sur la figure III.23 et amène deux constatations :

- pour une plage de température donnée, l'énergie d'activation n'est pas constante sur l'ensemble du domaine de variation de  $\xi$  considéré,
- la courbe donnant  $E$  en fonction de  $\xi$  varie également d'une plage de température à l'autre : elle est plus élevée pour les faibles que pour les hautes températures.



**Figure III.22.** Courbes  $\xi(t)$  et  $\dot{\xi}(\xi)$  des quatre essais sur béton  $c_a55$

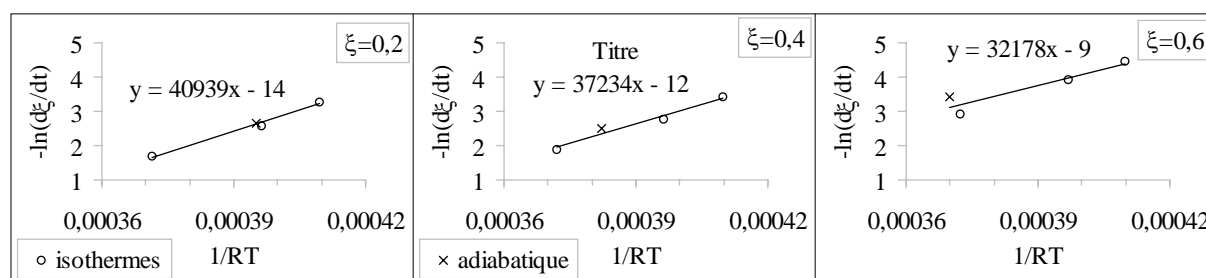
<sup>48</sup> La méthode de détermination de  $E$  présentée au chapitre II consiste à calculer la pente de la droite de régression du nuage des points d'abscisse  $1/(RT)$  et d'ordonnée  $-\ln(d\xi/dt)$  correspondant à un degré d'avancement donné  $\xi$  pour l'ensemble des courbes  $\xi(t)$  disponibles. Si l'on ne considère que deux courbes, il ne s'agit plus d'une droite de régression mais de la droite passant par ces deux points.



**Figure III.23.** Energie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment  $c_a$  sur les plages de température 20-30 °C et 30-50 °C

Dans la relation d'Arrhénius, qui a été établie pour des réactions simples, l'énergie d'activation est une constante ayant une signification chimique. Dans le cas des réactions d'hydratation du ciment, il s'agit d'une énergie d'activation *apparente*, macroscopique, qui ne traduit aucune loi chimique au niveau microscopique. Une variation de l'énergie d'activation avec la température n'est donc pas, a priori, aberrante. Cela signifie simplement que la forme mathématique de la relation d'Arrhénius n'est pas la plus pertinente dans ce cas là pour traduire l'influence de la température sur la vitesse d'hydratation. On a donc tenté de déduire des précédents résultats une loi de variation de  $E$  en fonction de  $T$ . Cette démarche est présentée en annexe L. Toutefois, le peu de résultats sur lesquels cette loi se base a conduit à considérer dans la suite de l'étude une énergie d'activation apparente ne dépendant finalement pas de la température.

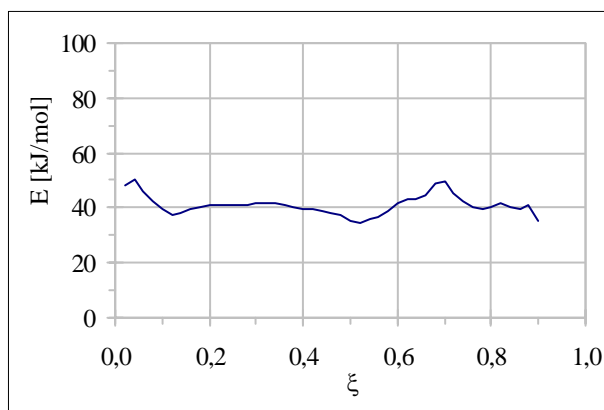
Sur cette base, l'ensemble des quatre résultats calorimétriques (les trois essais isothermes et l'essai adiabatique) ont été pris en compte dans le calcul de  $E$ . Sur la figure III.24, on montre les trois nuages de points correspondant à trois valeurs du degré d'avancement ( $\xi = 0,2 / 0,4 / 0,6$ ) ainsi que les droites de régression et leurs équations.



**Figure III.24.** Calcul de l'énergie d'activation sur la base des quatre résultats calorimétriques pour des valeurs de  $\xi = 0,2, 0,4$  et  $0,6$

On voit (c'est particulièrement net sur le troisième graphe) que les points correspondant à l'essai adiabatique ne sont pas alignés avec ceux des essais isothermes. Cette incohérence était déjà visible sur les courbes  $\xi(\xi)$  présentées sur la figure III.22 : la température de l'essai adiabatique excède les 30 °C pour des valeurs de  $\xi$  supérieures à 0,17 environ sans que la dérivée de  $\xi$  pour cet essai ne dépasse celle de l'essai isotherme à 30 °C ; de même, quand  $\xi$  dépasse 0,55, l'essai adiabatique passe les 50 °C et sa dérivée reste pourtant inférieure à celle de l'essai isotherme à 50 °C. N'ayant pas d'autre élément pour avancer dans l'éclaircissement

de ce point, on a finalement décidé de ne pas tenir compte des résultats de l'essai adiabatique dans le calcul de l'énergie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment. Seules les essais isothermes ont donc finalement été exploités. Les résultats sont présentés sur la figure III.25 en fonction du degré d'avancement.



**Figure III.25.** Energie d'activation apparente calculée sur la base des trois résultats de calorimétrie isotherme

La valeur de l'énergie d'activation ainsi obtenue étant à peu près constante sur toute la durée de l'hydratation, on a considéré dans la suite une valeur constante moyenne (voir tableau III.21).

**Tableau III.21.** Valeur retenue pour l'énergie d'activation des réactions d'hydratation du ciment  $c_a$

E (kJ/mol)	E/R (K)
41,0	4930

Par ailleurs, l'énergie d'activation ayant été déterminée, pour chaque valeur de  $\xi$ , sur la base de trois seules valeurs, on n'a pas jugé significatif le calcul de l'incertitude présenté au chapitre II. Les variations de E sur la figure III.25 donnent cependant une idée de cette incertitude.

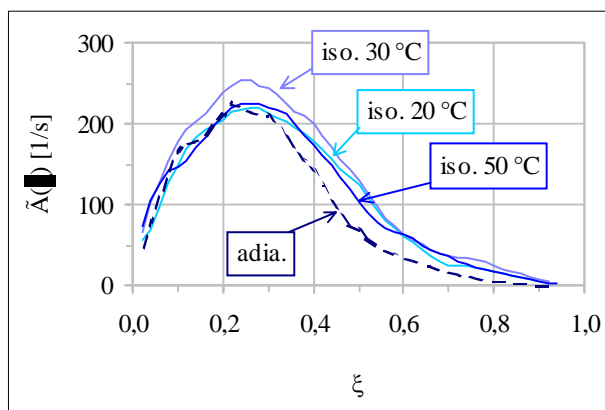
### 2.1.2 Fonction $\tilde{A}(\xi)$ des formules à base de ciment $c_a$

Connaissant la valeur de l'énergie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment  $c_a$ , on a pu déterminer la fonction  $\tilde{A}(\xi)$  pour différentes formules contenant ce ciment, sans pouzzolane. Dans un premier temps, on l'a fait pour l'ensemble des résultats calorimétriques relatifs à la formule  $c_a55$  et ayant servi à déterminer la valeur de l'énergie d'activation. On s'est ensuite intéressé aux formules de béton ayant des rapports e/c différents. Pour cela, on a d'abord dû étudier l'effet retardateur du superplastifiant utilisé dans les formules de bas rapport e/c. Enfin, on a étudié la fonction  $\tilde{A}(\xi)$  pour des mélanges de même rapport e/c mais de squelettes granulaires différents : mortier, microbéton ou béton avec ou sans fines calcaires.

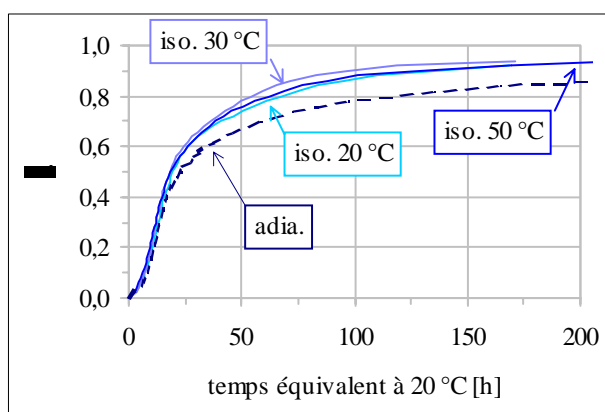
#### Fonction $\tilde{A}(\xi)$ du béton $c_a55$

La fonction  $\tilde{A}(\xi)$  du béton  $c_a55$  a été déterminée sur la base des résultats des quatre essais de calorimétries isotherme et adiabatique présentés plus haut. La figure III.26 montre les

différentes courbes obtenues. La non superposition des courbes correspondant aux différents essais calorimétriques ne fait que traduire sous une autre forme le non alignement déjà constaté des points dans les diagrammes  $-\ln(\dot{\xi})=f[1/(RT)]$ . Cela se répercute également sur les courbes représentant le degré d'avancement  $\xi$  en fonction du temps équivalent à 20 °C : si les courbes correspondant aux essais isothermes se superposent relativement bien, la courbe correspondant à l'essai adiabatique est en retard par rapport aux autres courbes pour des  $\xi$  supérieurs à 0,4, comme le montre la figure III.27.



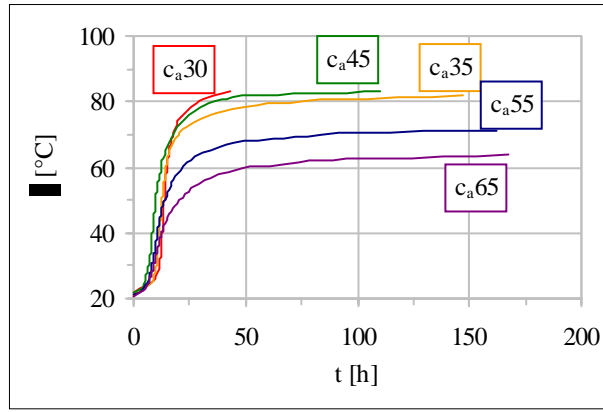
**Figure III.26.** Courbe  $\tilde{A}(\xi)$  du béton  $c_{a55}$  obtenue à partir des essais adiabatique et isothermes



**Figure III.27.** Courbes  $\xi(t_{20})$  des essais isothermes et adiabatique sur le béton  $c_{a55}$

#### Fonction $\tilde{A}(\xi)$ de bétons de rapports e/c différents - Effet retard dû au superplastifiant

On étudie ici l'influence du rapport e/c sur la forme de la fonction  $\tilde{A}(\xi)$  des bétons sans addition à base de ciment  $c_a$ . On connaît déjà la fonction  $\tilde{A}(\xi)$  du béton  $c_{a55}$ . On a donc déterminé celles des autres formules –  $c_{a30}$ ,  $c_{a35}$ ,  $c_{a45}$  et  $c_{a65}$  – en utilisant l'énergie d'activation obtenue précédemment. Les courbes  $\xi(t)$  ont été calculées sur la base des résultats des essais de calorimétrie adiabatique. Les histoires de température correspondantes sont représentées sur la figure III.28. Cette figure et les suivantes reprennent les résultats présentés plus haut correspondant à l'essai adiabatique sur la formule  $c_{a55}$ .



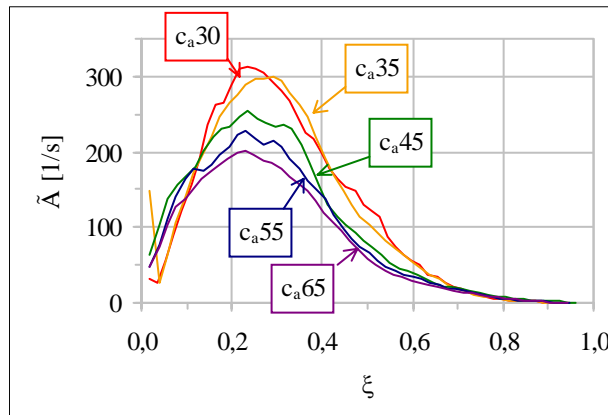
**Figure III.28.** Courbes  $\theta(t)$  des essais en calorimétrie adiabatique sur les bétons  $c_{a30}$ ,  $c_{a35}$ ,  $c_{a45}$ ,  $c_{a55}$  et  $c_{a65}$

De ces courbes et des valeurs calculées de la capacité thermique moyenne des bétons, on a déduit les courbes  $\xi(t)$  :

$$Q(t) = C^{th} \cdot \Delta\theta(t) \quad (III.67)$$

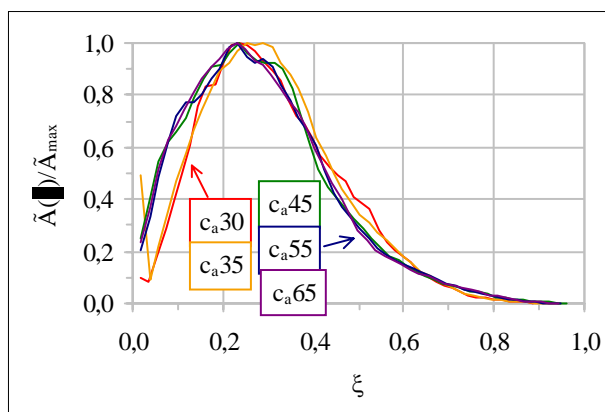
d'où 
$$\xi(t) = \frac{Q(t)}{Q(\infty)} = \frac{\Delta\theta(t)}{\Delta\theta(\infty)} \quad (III.68)$$

Les fonctions  $\tilde{A}(\xi)$ , représentées sur la figure III.29, ont ensuite été déterminées à partir des dérivées  $d\xi/dt$ .



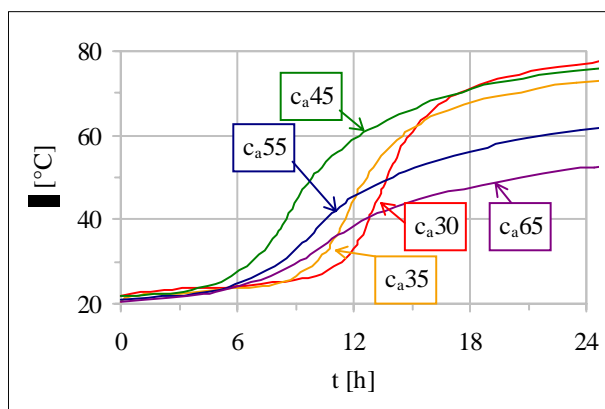
**Figure III.29.** Courbes  $\tilde{A}(\xi)$  des bétons  $c_{a30}$  à  $c_{a65}$

On voit que la fonction  $\tilde{A}(\xi)$  change lorsque le rapport  $e/c$  varie. Cependant, les courbes  $\tilde{A}(\xi)$  sont de formes similaires et ne diffèrent essentiellement que par leurs amplitudes. Si on normalise ces courbes en les divisant par leurs valeurs maximales, on confirme, comme le montre la figure III.30, la similitude de forme.



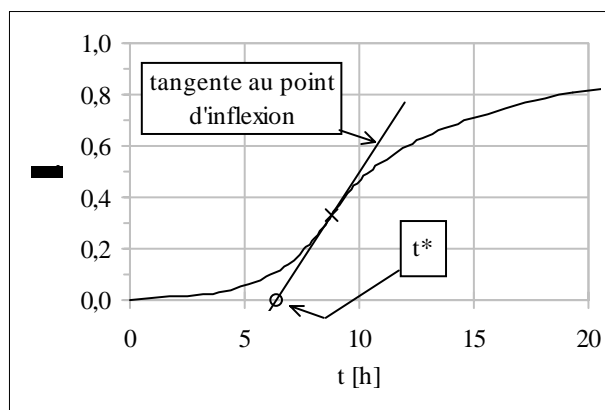
**Figure III.30.** Courbes  $\tilde{A}$  normalisées des bétons  $c_{a30}$  à  $c_{a65}$

C'est particulièrement vrai pour ce qui concerne les bétons  $c_{a45}$ ,  $c_{a55}$  et  $c_{a65}$ . Or, une différence importante existe entre ces trois bétons et les deux autres,  $c_{a30}$  et  $c_{a35}$  : en raison de leurs faibles rapports  $e/c$ , on a dû incorporer du superplastifiant à ces derniers (extrait sec = 1,1 et 0,7 % de la masse de ciment respectivement) pour leur conférer la maniabilité recherchée. Et ce produit a un effet secondaire retardateur prononcé qu'on peut observer sur la figure III.31 : la durée de la période dormante est plus importante pour ces deux bétons que pour les trois premiers (effet d'autant plus important qu'il y a plus de superplastifiant).

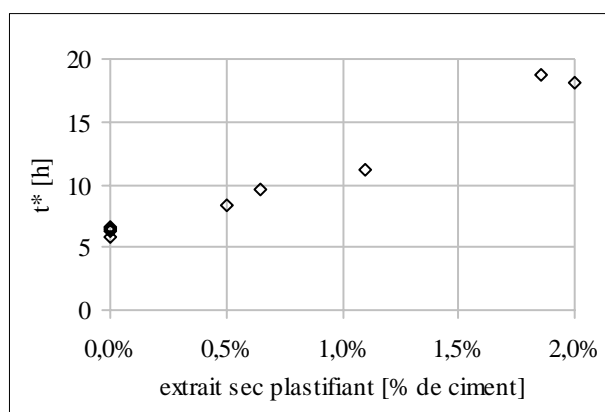


**Figure III.31.** Constatation de l'effet retard dû au superplastifiant dans les bétons  $c_{a30}$  et  $c_{a35}$

Or, durant la période dormante, la vitesse d'hydratation n'est pas nulle mais très faible, et les réactions progressent donc. Cela a pour conséquence de décaler les courbes  $\tilde{A}$  de  $c_{a30}$  et  $c_{a35}$  vers les valeurs élevées de  $\xi$ . On a donc cherché à éliminer cet effet retard dû au superplastifiant. Pour le quantifier, on a considéré le temps  $t^*$  correspondant à l'abscisse de l'intersection de la tangente à la courbe au point d'inflexion avec l'axe des temps dans le diagramme  $\xi(t)$  (voir figure III.31). Ce temps  $t^*$  est représenté sur la figure III.33 pour les bétons  $c_{a30}$  à  $c_{a65}$  (ainsi que les bétons  $c_{a35nm}$ ,  $c_{a45fc20}$ ,  $c_{a55nm}$  et du mortier  $c_{a35m}$  qu'on étudiera plus tard, tous sans pouzzolane). Il est à peu près identique pour les bétons sans adjuvant ( $c_{a45}$ ,  $c_{a55}$ ,  $c_{a55nm}$  et  $c_{a65}$ ). L'effet retard a donc été estimé en retranchant au temps  $t^*$  des bétons avec superplastifiant la moyenne des temps  $t^*$  des bétons sans superplastifiant.



**Figure III.32.** Mode de détermination du temps  $t^*$  (fin approximative de période dormante)



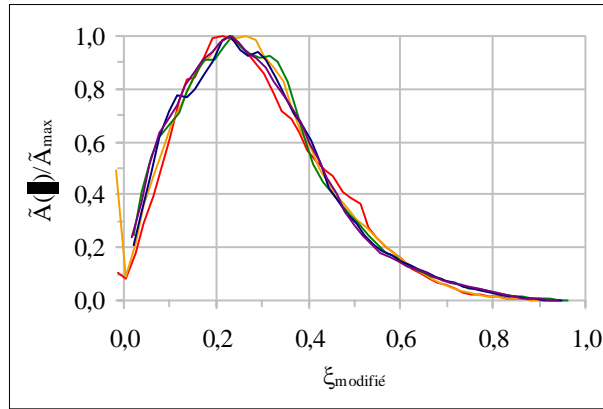
**Figure III.33.** Temps  $t^*$  des bétons sans pouzzolane à base de ciment  $c_a$

On a ensuite recalculé les valeurs de  $\xi$  et de  $\tilde{A}(\xi)$  des formules contenant du superplastifiant en ignorant, en début d'essai, une période d'une durée égale au surplus de période dormante. Les cinq bétons ont, sur cette base, des courbes  $\tilde{A}$  normalisées quasiment identiques comme on peut le vérifier sur la figure III.34. Les courbes  $\tilde{A}$ , sur lesquelles l'influence du rapport  $e/c$  se résume alors à un effet sur l'amplitude, sont donc affines les unes des autres. Sur la figure III.35, on a représenté la valeur de  $\tilde{A}$  correspondant à une valeur donnée<sup>49</sup> de  $\xi$  en fonction du rapport  $e/c$  : plus ce dernier est grand, plus la valeur de  $\tilde{A}$  est faible<sup>50</sup>. Rapidement, la diffusion des ions au travers de la couche d'hydrates déjà formés impose sa cinétique à l'hydratation. Ce temps de diffusion est, d'une part, inversement proportionnel à la vitesse de l'hydratation et, d'autre part, proportionnel au carré de l'épaisseur de la couche d'hydrates (selon les lois de la diffusion). Et l'épaisseur de la couche d'hydrates dépend de la quantité d'hydrates formés. Or la valeur finale du degré d'hydratation du ciment augmente avec le rapport  $e/c$ , et une valeur de  $\xi$  correspond à un certain pourcentage de cette valeur finale du degré d'hydratation du ciment. Pour les valeurs élevées de  $e/c$ , on a donc, pour une valeur donnée de  $\xi$ , une épaisseur d'hydrates plus importante que pour les faibles valeurs de  $e/c$  ce qui induit des réactions plus lentes (voir figure III.36).

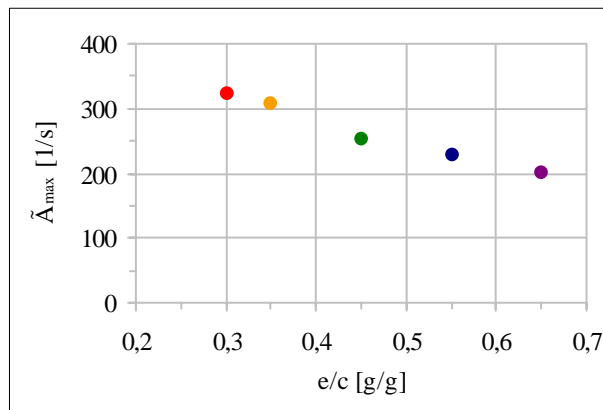
<sup>49</sup>On a pris la valeur de  $\xi$  correspondant à la valeur maximale de  $\tilde{A}$ .

<sup>50</sup>La valeur présentée est celle recalculée après la prise en compte de l'effet retard dû au plastifiant.

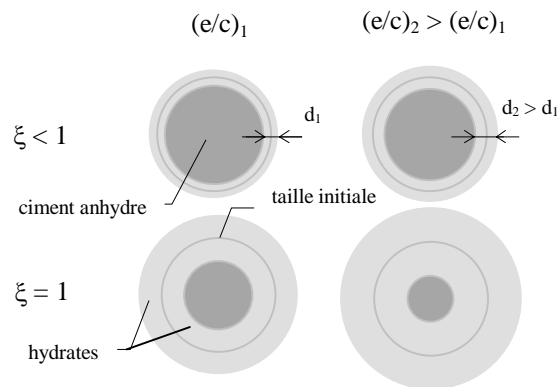




**Figure III.34.** Courbes  $\tilde{A}$  normalisées des bétons  $c_{a30}$  à  $c_{a65}$  après modification de  $\xi$  pour les formules  $c_{a30}$  et  $c_{a35}$

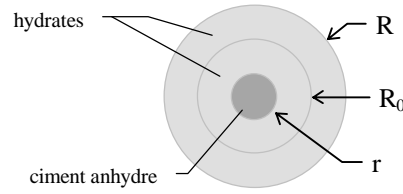


**Figure III.35.** Valeurs maximales des courbes  $\tilde{A}$  des bétons  $c_{a30}$  à  $c_{a65}$  en fonction du rapport  $e/c$



**Figure III.36.** Influence du rapport  $e/c$  sur l'épaisseur d'hydrates pour une valeur donnée de  $\xi$

En schématisant un grain de ciment sous une forme sphérique, on peut calculer l'épaisseur de la couche d'hydrates en fonction du degré d'hydratation de ce grain de ciment. Soit  $R_0$ , le rayon initial du grain,  $R$  son rayon extérieur, et  $r$  le rayon de la partie anhydre (voir figure III.37).



**Figure III.37.** Dimensions d'un grain en cours d'hydratation

L'épaisseur de la couche d'hydrates vaut :

$$\delta = R - r \quad (\text{III.69})$$

On a vu au chapitre I que le volume d'hydrates formé par 1 cm<sup>3</sup> de ciment anhydre est de 2,1 cm<sup>3</sup> environ. On a donc :

$$\begin{aligned} \left[ \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (R^3 - r^3) \right] &= 2,1 \cdot \left[ \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (R_0^3 - r^3) \right] \\ \Downarrow \\ R &= R_0 \cdot \sqrt[3]{2,1 \cdot \left( 1 - \frac{r^3}{R_0^3} \right) + \frac{r^3}{R_0^3}} \end{aligned} \quad (\text{III.70})$$

Or :

$$\alpha = \frac{V_{\text{hydraté}}}{V_0} = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_0^3 - \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_0^3} = 1 - \frac{r^3}{R_0^3} \quad (\text{III.71})$$

et

$$\alpha = \xi \cdot \alpha(\infty) \quad (\text{III.72})$$

d'où

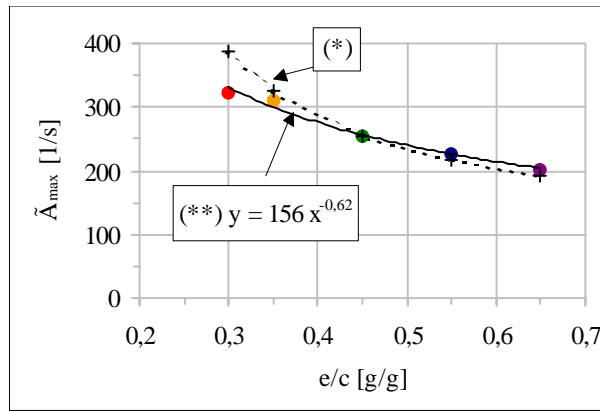
$$\begin{aligned} \delta &= R - r \\ &= R_0 \cdot \left[ \sqrt[3]{2,1 \cdot \left( 1 - \frac{r^3}{R_0^3} \right) + \frac{r^3}{R_0^3}} - \frac{r}{R_0} \right] \\ &= R_0 \cdot \left( \sqrt[3]{1 + 1,1 \cdot \xi \cdot \alpha(\infty)} - \sqrt[3]{1 - \xi \cdot \alpha(\infty)} \right) \end{aligned} \quad (\text{III.73})$$

Pour passer à l'échelle du ciment dans son ensemble, on a considéré grossièrement que ce dernier se comporte globalement comme un grain de taille moyenne. On peut alors comparer dans ce cadre la cinétique de deux bétons. La vitesse d'hydratation est, en effet, proportionnelle à  $\tilde{A}$  (à température constante). Et si l'on considère (ce qui est généralement admis) que la diffusion des ions au travers des couches d'hydrates déjà formés impose rapidement sa cinétique à l'ensemble du phénomène, la vitesse est également proportionnelle à l'inverse du carré de l'épaisseur de la couche d'hydrates. On a donc une relation entre les deux valeurs  $\tilde{A}_1$  et  $\tilde{A}_2$  correspondant, pour une même valeur de  $\xi$  (et donc pour deux valeurs  $\delta_1$  et  $\delta_2$ ), à deux bétons ayant des valeurs de  $e/c$  différentes :

$$\delta_1^2 \cdot \tilde{A}_1 = \delta_2^2 \cdot \tilde{A}_2 \Rightarrow \tilde{A}_2 = \tilde{A}_1 \cdot \left( \frac{\sqrt[3]{1 + 1,1 \cdot \xi \cdot \alpha_2(\infty)} - \sqrt[3]{1 - \xi \cdot \alpha_2(\infty)}}{\sqrt[3]{1 + 1,1 \cdot \xi \cdot \alpha_1(\infty)} - \sqrt[3]{1 - \xi \cdot \alpha_1(\infty)}} \right)^2 \quad (\text{III.74})$$

On a calculé les valeurs finales du degré d'hydratation par le modèle présenté au paragraphe 1.4.1 du présent chapitre et on a pris comme référence ( $\tilde{A}_1$ ) le béton  $c_a45$ . On a remarqué que, pour chacune des autres formules (e/c différent), le coefficient de proportionnalité précédent restait à peu près constant pour des valeurs de  $\xi$  variant entre 0 et 0,7. On a donc, pour chacun des bétons, considéré une valeur moyenne de ce coefficient. Les valeurs de  $\tilde{A}_{\max}$  ainsi calculées à partir de celle du béton  $c_a45$  sont présentées sur la figure III.38.

On voit que, dans le cadre d'un schéma simplifié, la différence d'épaisseur de la couche d'hydrates permet pratiquement à elle seule d'expliquer la différence entre les valeurs de  $\tilde{A}$ . Pour les faibles rapports e/c, le résultat du calcul surestime un peu la valeur observée. Dans ces bétons, des phénomènes d'autodessiccation apparaissent rapidement, ce qui se traduit par un ralentissement de l'hydratation qui va dans le sens de l'écart constaté.



**Figure III.38.** Valeurs modélisées de  $\tilde{A}_{\max}$  (\*) et régression des points expérimentaux par une loi en puissance (\*\*)

En pratique, pour les bétons utilisant le ciment  $c_a$ , une loi en puissance (figure III.38) permet d'apprécier avec une assez bonne précision la variation de  $\tilde{A}_{\max}$  en fonction de e/c :

$$\tilde{A}_{\max}(e/c) \approx \frac{156}{(e/c)^{0,62}} \quad (\text{III.75})$$

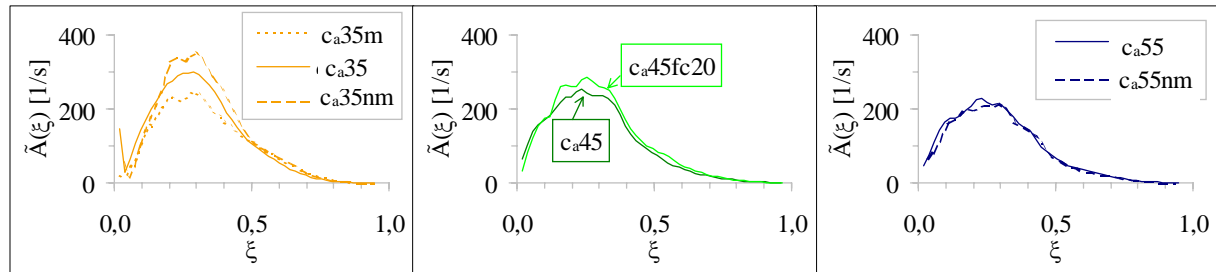
Les courbes  $\tilde{A}(\xi)$  étant affines entre elles, cette loi est applicable pour toute valeur de  $\xi$  :

$$\tilde{A}(\xi, e/c) \approx \frac{f(\xi)}{(e/c)^{0,62}} \quad (\text{III.76})$$

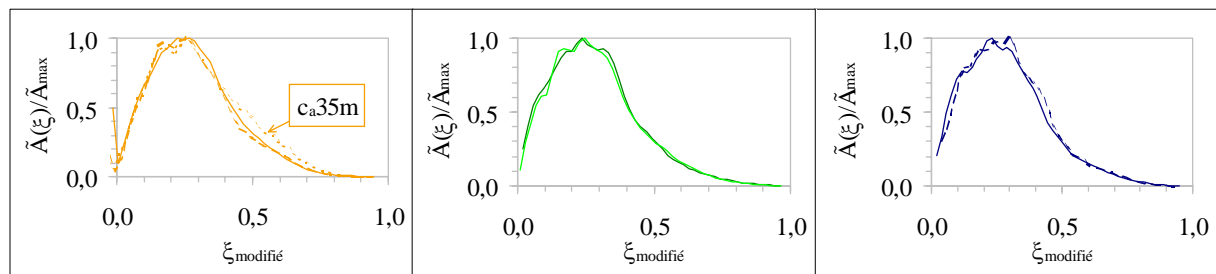
#### Influence de l'étendue du squelette granulaire sur la fonction $\tilde{A}(\xi)$

Pour étudier l'influence de l'étendue du squelette granulaire, on a comparé les résultats des essais calorimétriques effectués sur les quatre formules des séries 11, 12 et 13 du plan expérimental – mortier  $c_a35m$ , bétons non modifiés  $c_a35nm$  et  $c_a55nm$  et béton aux fines calcaires  $c_a45fc20$  – avec les résultats déjà étudiés des essais sur les formules « témoins »

correspondantes :  $c_{a35}$ ,  $c_{a45}$  et  $c_{a55}$ . Les courbes  $\tilde{A}(\xi)$  sont présentées sur la figure III.39, regroupés par formules de  $e/c$  identiques. On a traité les mélanges utilisant du superplastifiant d'une manière identique à celle décrite précédemment. On constate de nouveau que les courbes normalisées  $\tilde{A}(\xi)/\tilde{A}_{\max}$  se superposent pratiquement, comme le montre la figure III.40.

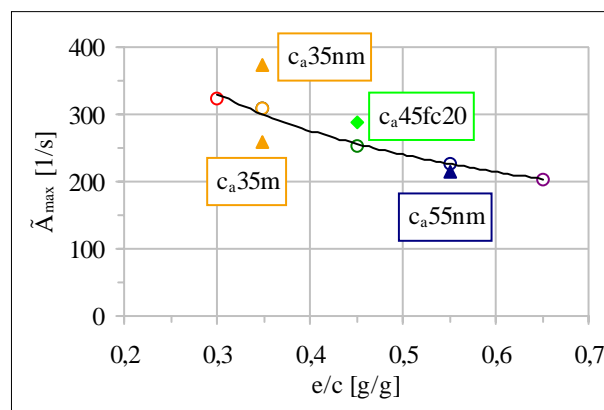


**Figure III.39.** Courbes  $\tilde{A}$  des formules de  $e/c = 0,35, 0,45$  et  $0,55$  de squelettes granulaires différents



**Figure III.40.** Normalisation des courbes précédentes

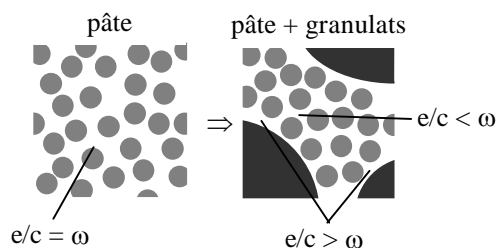
On a fait figurer les valeurs maximales de  $\tilde{A}$  sur le graphique III.41.



**Figure III.41.** Valeurs maximales des courbes  $\tilde{A}$  des formules de  $e/c = 0,35, 0,45$  et  $0,55$  de squelettes granulaires différents

On ne constate pas de différence significative pour les bétons à  $e/c = 0,55$ . Par contre, pour  $e/c = 0,35$ ,  $\tilde{A}_{\max}$  augmente lorsqu'on passe du mortier au béton modifié (équivalent à un microbéton) ou du béton modifié au béton non modifié. Pour  $e/c = 0,45$ , on augmente légèrement  $\tilde{A}_{\max}$  en présence de fines calcaires. Les formules de  $e/c = 0,35$  ont des étendues

granulaires différentes. Ceci se traduit par une différence de surface de granulats pour une quantité de pâte donnée. Or les granulats créent dans la pâte des effets de paroi (voir figure III.42) : à proximité de ces derniers, la pâte est désorganisée et le rapport  $e/c$  est localement plus important, alors qu'entre les granulats, les grains de ciment se rapprochent ce qui augmente le rapport  $e/c$  dans ces zones.



**Figure III.42.** Effet de paroi et resserrement des grains de ciment dus aux granulats dans une pâte à  $e/c$  constant

Pour les formules où l'eau est en excès pour l'hydratation ( $e/c \geq 0,45$  dans le cas présent), cette diminution du  $e/c$  dans les zones de forte concentration du ciment ne pose pas problème. Par contre, pour les formules dans lesquelles l'eau n'est pas assez abondante ( $e/c = 0,35$  et  $0,30$ ), cette dernière est amenée, lorsque elle vient à manquer localement, à migrer des zones au pourtour des granulats vers les zones à forte concentration en ciment. Plus la surface de granulats rapportée au volume de pâte est grande, plus cette diffusion est importante et ralentit l'hydratation. On voit dans le tableau III.22 que, pour un  $e/c$  constant (et en particulier pour  $e/c = 0,35$ ), le rapport surface de granulats/volume de pâte est plus fort pour les formules à  $\tilde{A}_{\max}$  plus faible<sup>51</sup>.

**Tableau III.22.** Valeurs de  $\tilde{A}_{\max}$  et des rapports fines/ciment et (surface de granulats)/(volume de pâte) des formules sans pouzzolane

	$\tilde{A}_{\max}$ [s <sup>-1</sup> ]	S gran. / V pâte [m <sup>-1</sup> ]	fines/ciment [g/g]
c <sub>a</sub> 30	323	10	0,09
c <sub>a</sub> 35m	258	24	0,24
c <sub>a</sub> 35	310	11	0,11
c <sub>a</sub> 35nm	372	9	0,08
c <sub>a</sub> 45	254	9	0,10
c <sub>a</sub> 45fc20	289	10	0,32
c <sub>a</sub> 55	228	12	0,15
c <sub>a</sub> 55nm	215	12	0,15
c <sub>a</sub> 65	203	13	0,18

Cela n'explique pas, pour les bétons à  $e/c = 0,45$ , la différence de  $\tilde{A}_{\max}$  entre la formule contenant de la fine calcaire (c<sub>a</sub>45fc20) et celle sans addition (c<sub>a</sub>45). On sait, cependant, que les particules fines servent de sites de nucléation et de germination aux hydrates du ciment. Cela se traduit par une accélération de la vitesse de l'hydratation du ciment en présence de fines. Dans le tableau III.22, on a également donné le rapport fines/ciment dans les différentes formules<sup>52</sup>.

<sup>51</sup> Dans le calcul de la surface des grains, on a assimilé les granulats à des sphères.

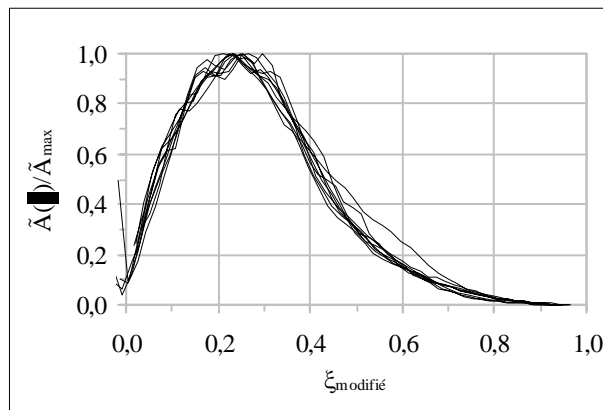
<sup>52</sup> On a considéré comme « fines » les particules de diamètre inférieur à 80  $\mu\text{m}$ .

On voit que la formule  $c_a45fc20$  a une teneur en fines nettement plus importante que  $c_a45$  (0,32 contre 0,10) ce qui va dans le sens des différences constatées sur  $\tilde{A}_{\max}$ . On remarque également que les formules à  $e/c$  de 0,55 et 0,65 ont des teneurs en fines légèrement supérieures à celles des autres bétons ce qui pourrait participer à expliquer les différences observées sur la figure III.38 entre les valeurs calculées de  $\tilde{A}_{\max}$  et les valeurs expérimentales. On peut noter, au passage, que les teneurs en fines des bétons  $c_a55$  et  $c_a55nm$  sont égales. Toutefois, pour les bétons à  $e/c = 0,35$ , les bétons riches en fines sont, paradoxalement, les moins rapides. Mais pour ces bétons, l'effet des fines s'ajoute à celui, vu plus haut, des granulats et c'est donc l'effet global qu'on observe.

Ayant peu d'éléments pour trancher sur les différentes influences du squelette granulaire sur la valeur de  $\tilde{A}_{\max}$ , on n'a pas cherché ici à modéliser les esquisses de corrélations observées.

#### La courbe normalisée $\tilde{A}(\xi)/\tilde{A}_{\max}$ est-elle caractéristique du ciment ?

On a regroupé les neuf courbes  $\tilde{A}(\xi)/\tilde{A}_{\max}$  présentées jusqu'ici sur la figure III.43. A quelques écarts près, ces courbes, issues d'essais sur des formules de  $e/c$  et de squelettes granulaires variables se superposent pratiquement. Ce constat amène à penser que la courbe  $\tilde{A}(\xi)/\tilde{A}_{\max}$  pourrait être caractéristique du ciment  $c_a$ , les paramètres évoqués –  $e/c$  et squelette granulaire – n'influant que sur la valeur de  $\tilde{A}_{\max}$ .



**Figure III.43.** Ensemble des courbes  $\tilde{A}(\xi)/\tilde{A}_{\max}$  des bétons sans pouzzolane à base de ciment  $c_a$

#### Informations données par l'essai à la bouteille de Langavant

A l'issue du constat précédent, il était légitime de penser que la courbe  $\tilde{A}(\xi)/\tilde{A}_{\max}$  pouvait être extraite des résultats de l'essai de calorimétrie semi-adiabatique dit « à la bouteille de Langavant ». On a donc déterminé la courbe  $\tilde{A}(\xi)/\tilde{A}_{\max}$  correspondant à cet essai.

Toutefois, la précision de cet essai diminue fortement avec le temps. On n'a donc considéré que les points expérimentaux correspondant à des échéances inférieures ou égales à 24 h. Il n'était alors plus possible de procéder, comme précédemment, par extrapolation de la courbe expérimentale pour estimer la valeur asymptotique du dégagement de chaleur. On l'a donc calculée en utilisant le modèle de valeur finale du degré d'hydratation du ciment et la chaleur massique d'hydratation du ciment  $c_a$  :

$$\frac{Q(\infty)}{c} = \alpha(\infty) \cdot q_c \quad (\text{III.77})$$

où  $\alpha(\infty)$  est la valeur finale du degré d'hydratation :  $\alpha(\infty) = 0,81$  pour  $e/c = 0,5$ ,  
 $q_c$  est la chaleur massique d'hydratation du ciment  $c_a$  (500 J/g).

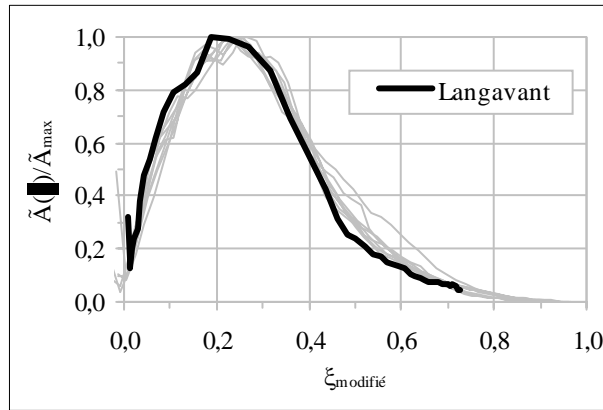
On a ensuite calculé le degré d'avancement  $\xi$  ainsi que sa dérivée et les valeurs de  $\tilde{A}(\xi)$  correspondantes dont on a déduit les points de la courbe  $\tilde{A}(\xi)/\tilde{A}_{\max}$  représentée sur la figure III.44. On constate que la courbe se superpose pratiquement avec celles vues ci-dessus.

Pour ce qui concerne  $\tilde{A}_{\max}$ , la valeur du mortier normal est représentée sur la figure III.45 avec les valeurs des autres formules. Elle se situe légèrement en dessous de la courbe de régression des résultats sur bétons modifiés. On retrouve le constat déjà fait sur l'autre mortier ( $c_a35m$ ). Dans le tableau III.23, on donne les valeurs des rapports (surface de granulats)/(volume de pâte) et fines/ciment du mortier normal. L'importance du premier et la faiblesse du second, en comparaison avec les formules voisines à  $e/c$  de 0,45 et 0,55, vont toutes deux dans le sens du décalage observé expérimentalement. Ce dernier reste néanmoins faible et, en appliquant l'équation III.75, on peut estimer la valeur de  $\tilde{A}_{\max}$  ou de  $\tilde{A}(\xi)$  des autres formules sur la base de la valeur obtenue sur le mortier normal avec une précision raisonnable :

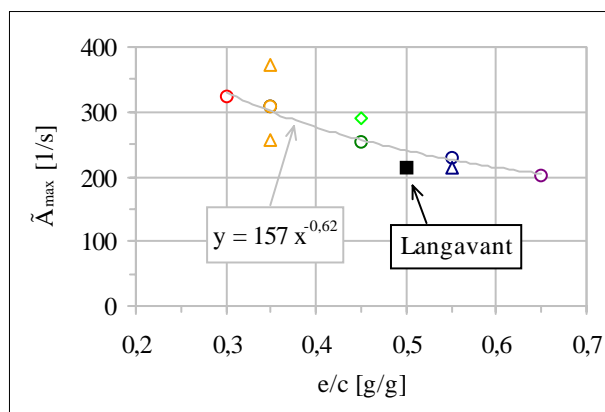
$$\tilde{A}_{\max}(e / c) \approx \tilde{A}_{\max}^{\text{Langavant}} \cdot \left( \frac{0,5}{e / c} \right)^{0,62} \quad (\text{III.78})$$

et

$$\tilde{A}(\xi ; e / c) \approx \tilde{A}^{\text{Langavant}}(\xi) \cdot \left( \frac{0,5}{e / c} \right)^{0,62} \quad (\text{III.79})$$



**Figure III.44.** Courbe  $\tilde{A}(\xi)/\tilde{A}_{\max}$  du mortier « normal » comparée à celles des autres formules sans pouzzolane à base de ciment  $c_a$



**Figure III.45.** Valeur maximale de la courbe  $\tilde{A}$  du mortier « normal » comparée à celles des bétons et mortier du plan expérimental

**Tableau III.23.** Valeurs des rapports fines/ciment et (surface de granulats)/(volume de pâte) d'un mortier « normal »

	$\tilde{A}_{\max}$ [1/s]	S gran. / V pâte [1/m]	fines/ciment [g/g]
mortier CEN	218	21	0,03

Cela traduit une relation de proportionnalité des vitesses de réaction pour une température donnée. Les temps équivalents à 20 °C sont donc également proportionnels les uns des autres mais avec un rapport inverse :

$$t_{20}(t ; e / c) \approx t_{20, \text{Langavant}}(t) \cdot \left( \frac{e / c}{0,5} \right)^{0,62} \quad (\text{III.80})$$

On voit donc que l'essai à la bouteille de Langavant permet, dans le cas des essais sur les formules à base de ciment  $c_a$ , d'obtenir en pratique presque toutes les informations relatives à la cinétique des réactions d'hydratation du ciment.

La forme de la relation donnant la valeur de  $\tilde{A}_{\max}$  en fonction de  $e/c$  reste cependant à confirmer.

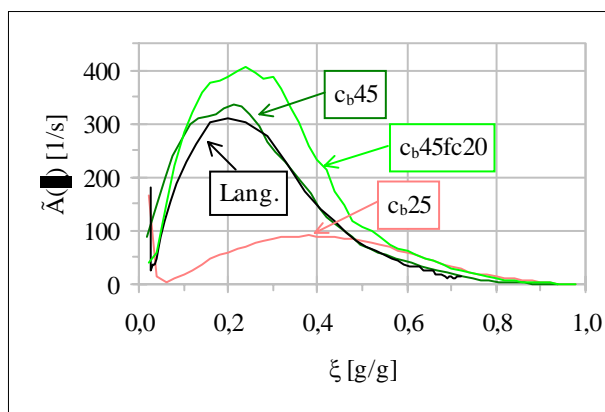
### 2.1.3 Etude partielle de la cinétique des réactions d'hydratation du ciment $c_b$

L'énergie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment  $c_b$  n'a pas été déterminée expérimentalement. On a donc pris, pour le rapport E/R, une valeur arbitraire « moyenne<sup>53</sup> » de 5000 K. La valeur de l'énergie d'activation apparente du ciment ne joue que sur l'amplitude de la courbe  $\tilde{A}(\xi)$ , et pas sur sa forme. La valeur de E/R choisie, bien qu'arbitraire, a donc permis d'étudier l'influence de  $e/c$  et de la présence de fines calcaires sur la cinétique des réactions d'hydratation du ciment  $c_b$ .

On a ensuite déterminé les courbes  $\tilde{A}(\xi)$  des formules  $c_b25$ ,  $c_b45$  et  $c_b45fc20$  ainsi que celle du mortier normal à base de ciment  $c_b$  comme on l'avait fait pour le ciment  $c_a$ . Elles sont représentées sur la figure III.46. La courbe de la formule  $c_b25$  mise à part, on constate la même similitude entre les courbes que celle qui existait pour le ciment  $c_a$ .

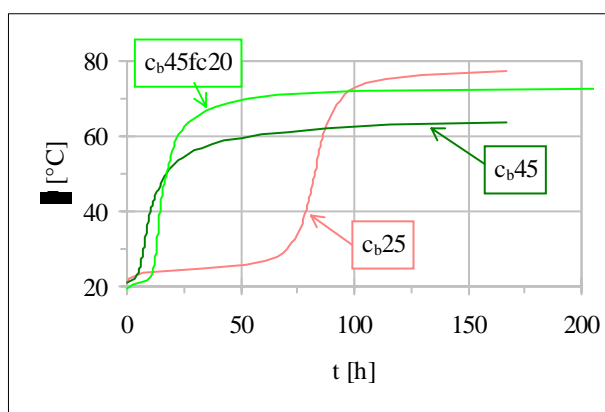
<sup>53</sup> Au vu des valeurs données dans la littérature (voir chapitre I § 1.3.2).





**Figure III.46.** Courbes  $\tilde{A}(\xi)$  des formules  $c_{b25}$ ,  $c_{b45}$  et  $c_{b45fc20}$ , et du mortier normal à base de ciment  $c_b$

Le cas particulier de la formule  $c_{b25}$  s'explique sans doute par l'effet retard qu'a eu le superplastifiant sur ce béton. La figure III.47 montre les courbes de températures enregistrées pendant les essais adiabatiques. Sur la figure III.48, on voit la valeur du temps  $t^*$  des différentes formules en fonction de la teneur en superplastifiant.

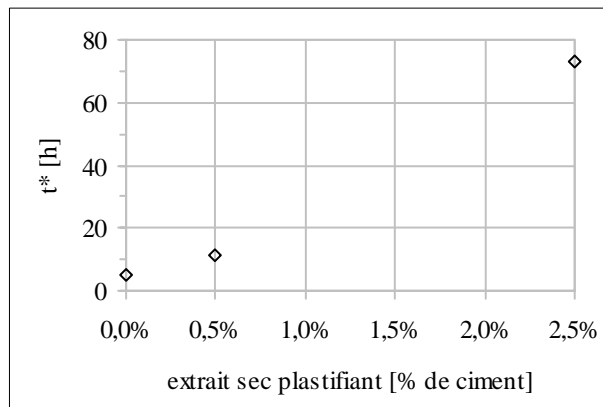


**Figure III.47.** Temps  $t^*$  des bétons sans pouzzolane à base de ciment  $c_b$

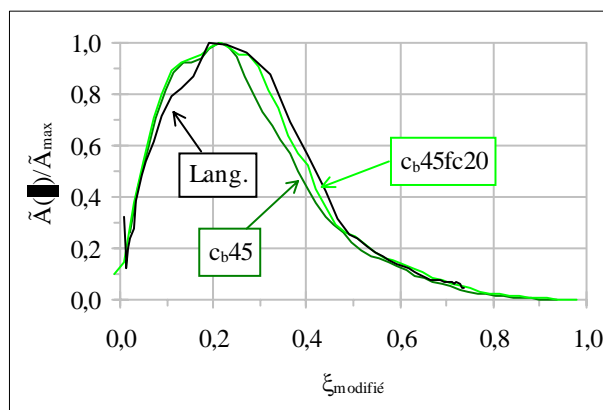
On voit que pour le béton  $c_{b25}$ , le retard est considérable par rapport aux autres formules. Il est manifestement lié au dosage important en superplastifiant. Dans le béton  $c_{b25}$ , en effet, le superplastifiant représente en extrait sec 2,5 % de la quantité de ciment ce qui excède très largement les dosages usuels, même pour les BHP. Il est probable que la modification de la cinétique des réactions d'hydratation observée sur la figure III.46 soit une autre conséquence du dosage important en superplastifiant. On a donc écarté ce résultat dans la suite de l'exploitation des données.

Finalement, on a modifié, comme on l'avait fait pour les formules à base de ciment  $c_a$ , le calcul des valeurs de  $\xi$  pour éliminer les conséquence de l'effet retard, puis on a recalculé les courbes  $\tilde{A}$ . Sur la figure III.49, on a représenté les courbes  $\tilde{A}(\xi)/\tilde{A}_{\max}$  des formules  $c_{b45}$  et  $c_{b45fc20}$  et du mortier normal à base de ciment  $c_b$ . Comme pour le ciment  $c_a$ , les courbes se superposent pratiquement. La figure III.50 donne les valeurs de  $\tilde{A}_{\max}$  correspondantes. On voit de nouveau que la présence de fines calcaires a tendance à accélérer l'hydratation et que la vitesse maximale diminue lorsque le rapport e/c augmente. Le tableau III.24 indique les valeurs des rapports fines/ciment et (surface de granulats)/(volume de pâte) des différentes

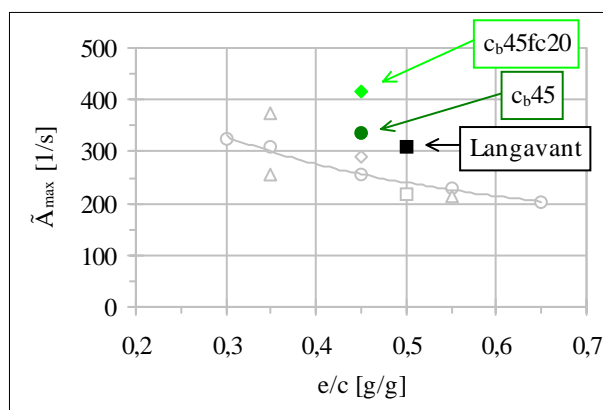
formules. On constate que, comme pour le ciment  $c_a$ ,  $\tilde{A}_{\max}$  est d'autant plus grand qu'il y a plus de fines ou que le rapport S/V est faible.



**Figure III.48.** Temps  $t^*$  des bétons sans pouzzolane à base de ciment  $c_b$



**Figure III.49.** Courbes  $\tilde{A}(\xi)/\tilde{A}_{\max}$  des formules  $c_{b45}$  et  $c_{b45fc20}$  et du mortier normal à base de ciment  $c_b$  en fonction des valeurs modifiées de  $\xi$



**Figure III.50.** Valeur  $\tilde{A}_{\max}$  des formules  $c_{b45}$  et  $c_{b45fc20}$  et du mortier normal à base de ciment  $c_b$  (en gris on a rappelé les valeurs pour les formules à base de ciment  $c_a$ )

**Tableau III.24.** Valeurs des rapports fines/ciment et (surface de granulats)/(volume de pâte) des formules sans pouzzolane à base de ciment  $c_b$ 

	$\tilde{A}_{\max}$ [1/s]	S gran. / V pâte [1/m]	fines/ciment [g/g]
$c_b45$	337	17	0,18
$c_b45fc20$	417	10	0,32
mortier CEN	310	21	0,03

## 2.2 Caractérisation des cinétiques des réactions pouzzolaniques

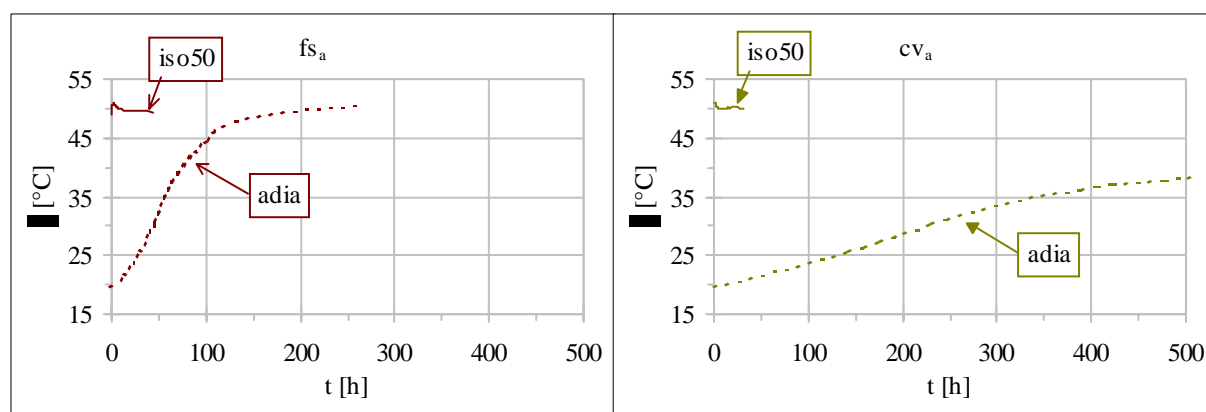
Les énergies d'activation apparentes des réactions pouzzolaniques de fumée de silice  $fs_a$  ou de la cendre  $cv_a$  avec de la chaux ont été déterminées en utilisant pour chacune d'entre elles les résultats de deux essais calorimétriques : un semi-adiabatique<sup>54</sup> et un isotherme.

On a ensuite utilisé les valeurs obtenues pour calculer les courbes  $\tilde{A}$  sur différentes. Toutes les pouzzolanes testées dans l'étude (à l'exception de la fumée de silice  $fs_b$ ) ont ainsi été concernées.

Par ailleurs, la quantité d'alcalins ajoutée dans les pâtes ayant été choisie presque arbitrairement, on s'est attaché, dans cette partie, à étudier l'influence du taux d'alcalin sur la cinétique.

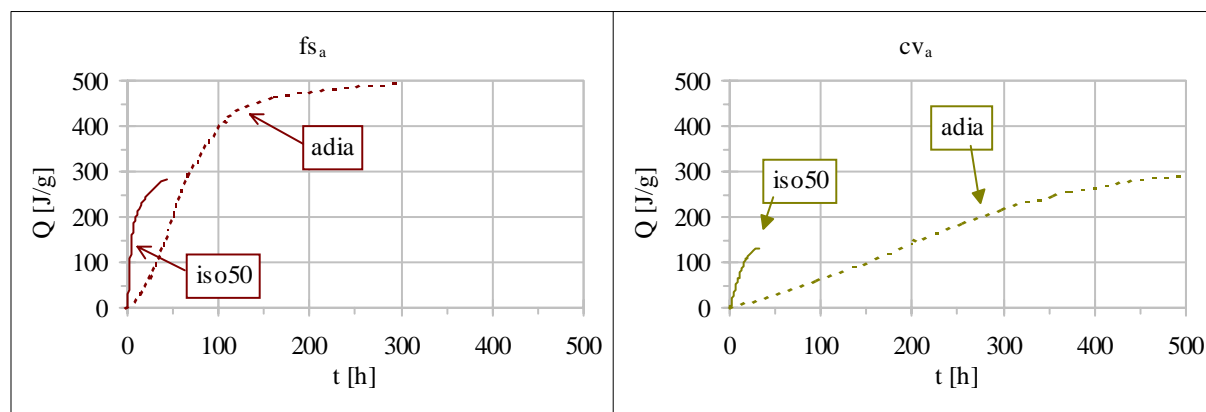
### 2.2.1 Énergies d'activation apparentes des réactions « fumée de silice + chaux » et « cendre volante + chaux »

Les courbes des essais calorimétriques sont représentées sur la figure III.51. Les essais isothermes se sont déroulés à 50 °C environ.

**Figure III.51.** Courbes  $\theta(t)$  des essais calorimétriques sur pâte de pouzzolane et de chaux

La figure III.52 montre les courbes de chaleur correspondantes.

<sup>54</sup> Voir chapitre II § 3.5.



**Figure III.52.** Courbes  $Q(t)$  des essais calorimétriques sur pâte de pouzzolane et de chaux

Les valeurs asymptotiques  $Q(\infty)$  des courbes précédentes ont été, comme dans le cas des réactions d'hydratation du ciment, obtenues par extrapolation. Elles sont indiquées dans le tableau III.25.

**Tableau III.25.** Valeurs asymptotiques extrapolées  $Q(\infty)$  des courbes calorimétriques (en J/g)

	$fs_a$	$cv_a$
essai semi-adiabatique	539	375
essai isotherme	321	153

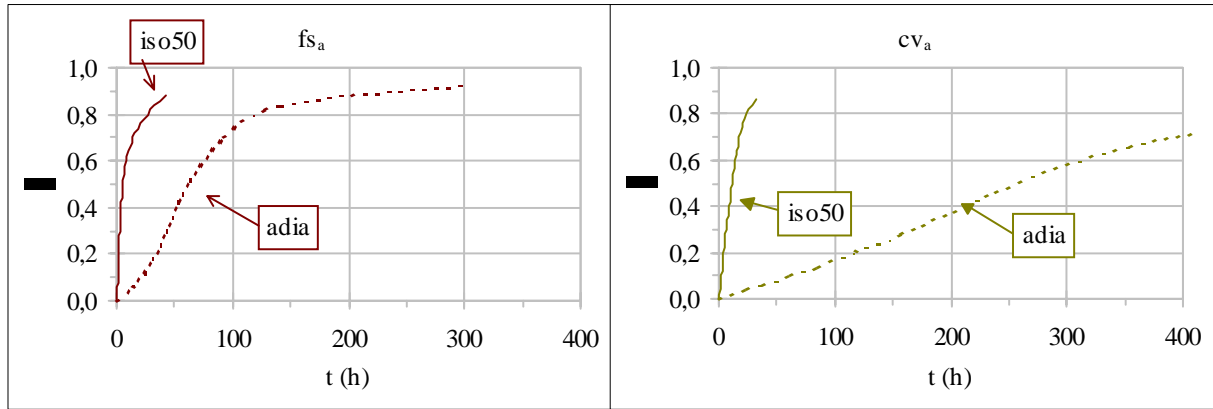
Comme pour le ciment, on constate, pour chacune des pouzzolanes, un écart sensible entre la valeur asymptotique de l'essai isotherme et celle de l'essai semi-adiabatique. Ces écarts sont ici encore plus importants que dans le cas du ciment Portland. Mais les énergies d'activation des réactions pouzzolaniques sont, a priori, plus élevée que celle des réactions d'hydratation du ciment, ce qui traduit une plus grande sensibilité des réactions pouzzolaniques à la température. L'augmentation de l'écart par rapport au cas du ciment pourrait venir d'une accentuation de l'effet « inhibiteur » de la température sur la quantité finale de produits (l'essai semi-adiabatique se déroule à une température inférieure à 50 °C : voir figure III.51).

Les valeurs asymptotiques des courbes permettent de définir les degrés d'avancement :

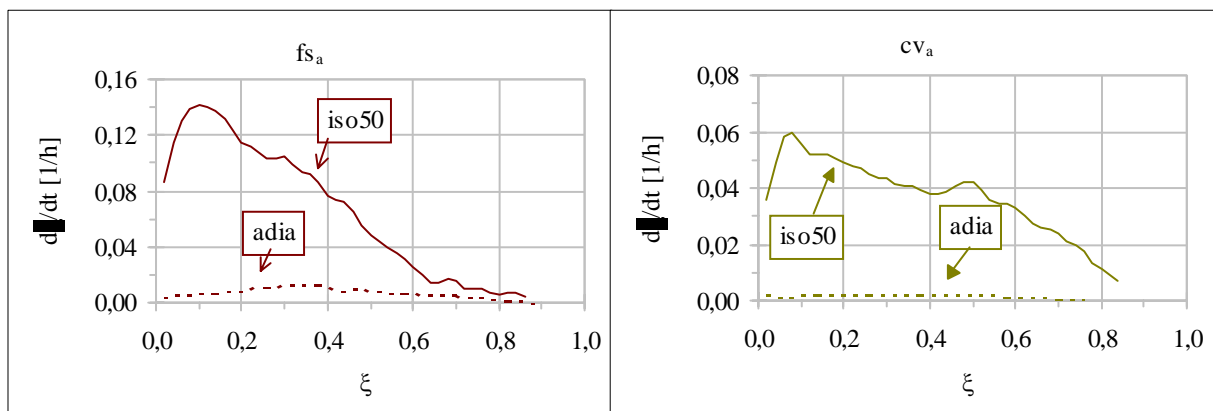
$$\xi(t) = \frac{Q(t)}{Q(\infty)} \quad (\text{III.81})$$

Les courbes  $\xi(t)$  sont représentées sur la figure III.53. La figure III.54 montre les courbes dérivées correspondantes. Les courbes précédentes ont ensuite permis de déterminer, pour chaque valeur de  $\xi$ , une valeur moyenne de l'énergie d'activation sur la plage de température considérée (variable selon la valeur de  $\xi$ ). Sur la figure III.55, on montre l'évolution de l'énergie d'activation en fonction du degré d'avancement.

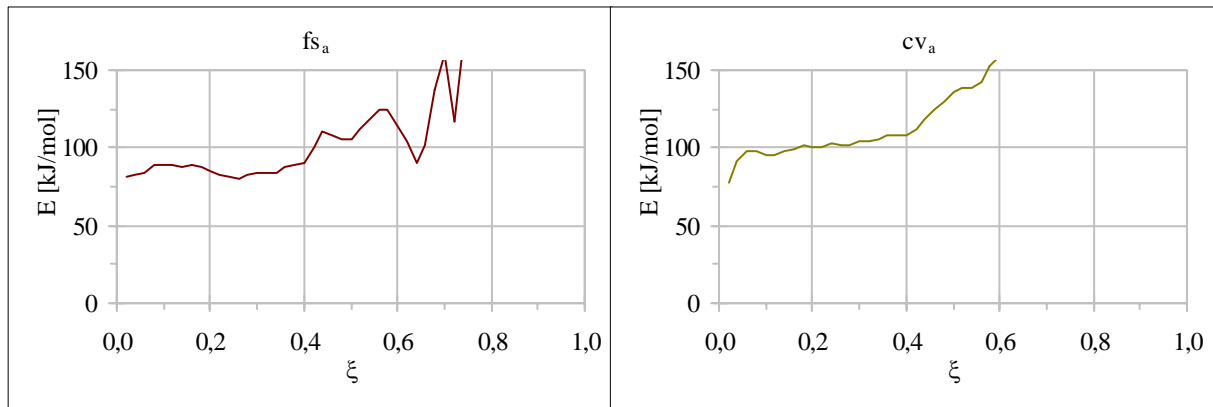
D'abord, on constate que la valeur moyenne des énergies d'activation des réactions pouzzolaniques sont sensiblement supérieures à celles des réactions d'hydratation du ciment : autour de 100 kJ/mol contre 40 à 50 kJ/mol pour un ciment. Ensuite, pour chacune des pouzzolanes, la valeur de l'énergie d'activation est relativement constante jusqu'à un degré d'avancement de l'ordre de 0,5. Au delà de cette valeur, on observe des variations significatives.



**Figure III.53.** Courbes  $\xi(t)$  des essais calorimétriques sur pâte de pouzzolane et de chaux



**Figure III.54.** Courbes  $d\xi/dt$  des essais calorimétriques sur pâte de pouzzolane et de chaux



**Figure III.55.** Energies d'activation apparentes des réactions pouzzolaniques en fonction du degré d'avancement

Pour la fumée de silice, ces variations irrégulières correspondent approximativement aux variations de la dérivée  $d\xi/dt$  de l'essai isotherme que l'on peut attribuer à une diminution de la précision de ce type d'essai pour les faibles flux de chaleur qu'on observe en fin d'essai. En ce qui concerne la cendre volante, on constate, pour des valeurs de  $\xi$  supérieures à 0,4, une

augmentation régulière de l'énergie d'activation avec le degré d'avancement. Le début de cette augmentation correspond à un pic inattendu de la dérivée  $d\xi/dt$  de l'essai isotherme.

En tout état de cause, on a pris, comme valeurs des énergies d'activation des réactions pouzzolaniques, les valeurs moyennes pour des degrés d'avancement inférieurs à 0,6 pour la fumée de silice et à 0,4 pour la cendre volante. Les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau III.26.

**Tableau III.26.** Valeurs moyennes des énergies d'activation  $E_{fs}$  et  $E_{cv}$  des réactions pouzzolaniques

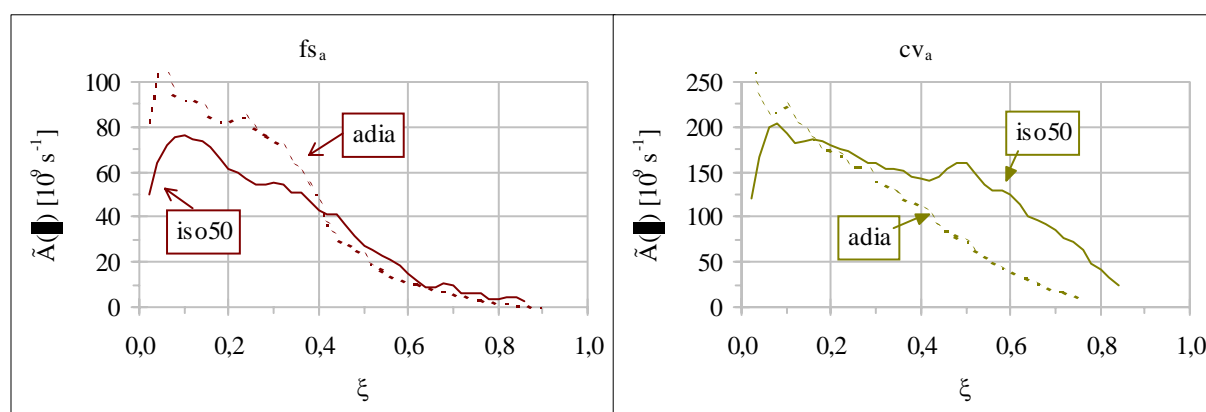
z		fs	cv <sup>55</sup>
$E_z$	(kJ/mol)	95	100
$E_z/R$	(K)	11400	12000

Pour les mêmes raisons que dans le cas des réactions d'hydratation du ciment, on n'a pas jugé significatif le calcul d'incertitudes sur les valeurs de  $E$  présentées ici.

## 2.2.2 Fonctions $\tilde{A}(\xi)$ des réactions pouzzolaniques

### Fumée de silice $fs_a$ et cendre volante $cv_a$

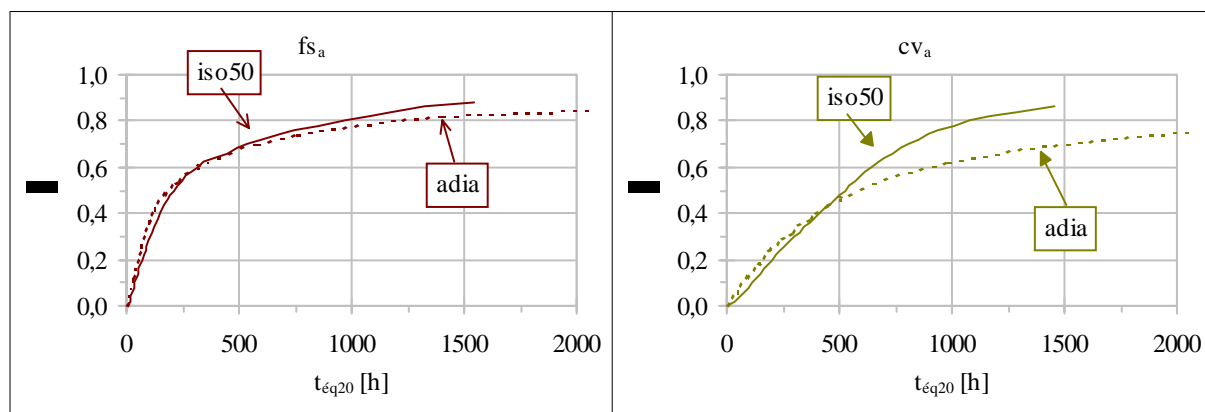
Une fois calculées les énergies d'activation apparentes des réactions pouzzolaniques, on a déterminé les courbes  $\tilde{A}$  correspondantes. Elles sont représentées sur la figure III.56.



**Figure III.56.** Courbes  $\tilde{A}(\xi)$  des réactions pouzzolaniques

Comme dans le cas du ciment, les courbes ne se superposent pas strictement mais sont cependant très proches les unes des autres. On peut voir sur la figure III.57 que ces différences n'ont que peu de conséquences en terme d'évolution de  $\xi$  en fonction du temps équivalent à 20 °C. À noter que l'écart pour la cendre volante entre courbes semi-adiabatique et isotherme pour des valeurs de  $\xi$  supérieures à 0,5 est lié à l'existence du pic de la dérivée de cette dernière courbe.

<sup>55</sup> L'énergie d'activation de la réaction pouzzolanique de la cendre volante est légèrement supérieure à celle de la fumée de silice. Cela pourrait expliquer l'écart relatif plus important pour la cendre volante que pour la fumée de silice entre valeurs asymptotiques des courbes isotherme et adiabatiques (voir tableau III.6).

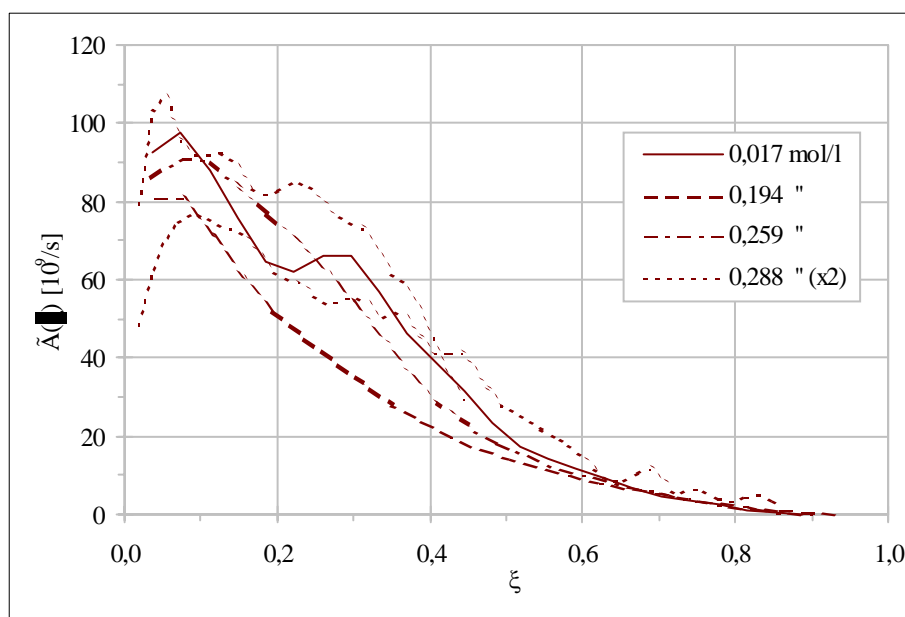


**Figure III.57.** Courbes  $\xi(t_{20})$  des réactions pouzzolaniques

### Influence de la teneur en alcalins de la solution aqueuse

Les alcalins sont connus pour accélérer les réactions pouzzolaniques. Dans les pâtes testées, la teneur en alcalins choisie impose un pH de 13,8 environ. Dans un béton courant, le pH se situe plutôt autour de 12,5 - 13,0, soit 1 point au dessous. On peut donc s'attendre à ce que la vitesse de réaction – et donc  $\tilde{A}$  – soit plus grande pendant les essais réalisés qu'au cours des réactions pouzzolaniques dans un béton vieillissant.

On a donc comparé les courbes  $\tilde{A}$  de différentes pâtes de fumée de silice et de chaux<sup>56</sup> ayant des teneurs différentes en alcalins. Cette comparaison apparaît sur la figure III.58.



**Figure III.58.** Courbes  $\tilde{A}(\xi)$  des réactions pouzzolaniques fumée de silice ( $fs_a$ ) + chaux pour différentes teneurs de la solution aqueuse en alcalins (la légende donne la concentration en ions  $OH^-$ )

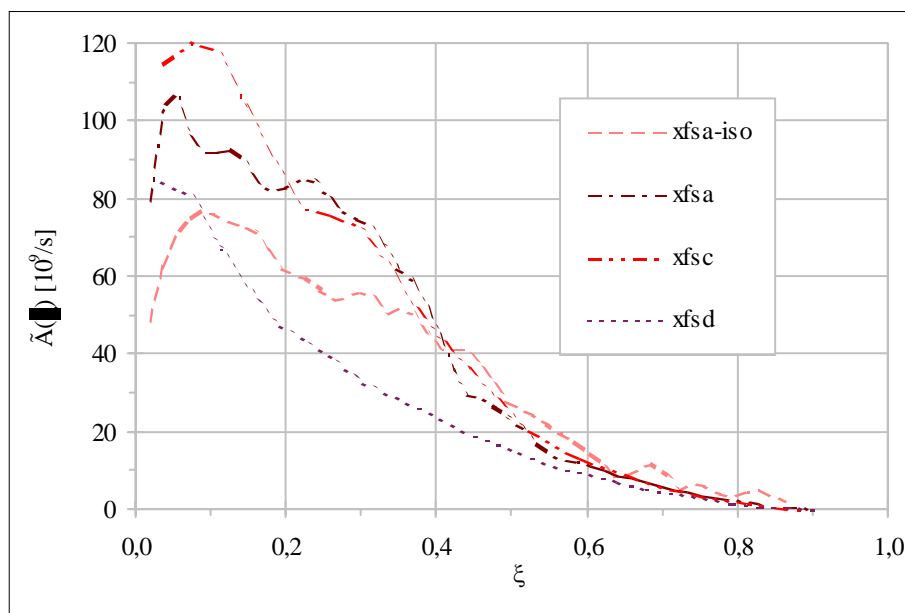
<sup>56</sup> Les essais sur ces pâtes ont été réalisés dans la période de mise au point de l'essai de mesure de la chaleur massique de réaction des pouzzolanes.

Etrangement, on n'observe pas d'influence claire de l'alcalinité de la solution sur la cinétique des réactions pouzzolaniques. Peut-être est-ce la diffusion qui, après un premier enrobage des grains de pouzzolane par des hydrates, « impose » sa cinétique. En tout état de cause, et puisque ce constat va dans le sens de la simplicité, on a considéré, dans la suite, que la différence d'alcalinité entre pâte et béton n'entraînait pas de différence de vitesses de réaction entre les deux types de mélange.

#### Une fonction $\tilde{A}$ unique pour un type de pouzzolane donné ?

Pour un type de pouzzolane donné, les réactions pouzzolaniques qui se déroulent sont toujours les mêmes. Dans le cas d'une cendre volante par exemple, la silice et l'alumine réagissent avec la chaux pour donner des C-S-H et des C-A-H. De plus, les proportions de silice et/ou d'alumine sont relativement constantes pour un type de pouzzolane donné. Il est alors raisonnable de considérer que les valeurs des énergies d'activation apparentes déterminées pour la fumée de silice  $fs_a$  et la cendre volante  $cv_a$  sont applicables à d'autres fumées de silice et cendres volantes respectivement.

Sur cette base, on a déterminé les courbes  $\tilde{A}$  de deux autres fumées de silice et trois autres cendres volantes par le biais d'essais en calorimétrie semi-adiabatique. On les a regroupées sur les figures III.59 et III.60.



**Figure III.59.** Courbes  $\tilde{A}(\xi)$  de différentes fumées de silice

Les courbes sont, pour chaque type de pouzzolane, similaires dans leurs formes et, à l'exception de celle correspondant à la cendre  $cv_b$  pour les cendres volantes, ne diffèrent que légèrement en ce qui concerne leurs amplitudes. On a donc choisi de considérer, dans la suite, une courbe  $\tilde{A}$  unique (moyenne) pour un type de pouzzolane donné. Cette étude de la cinétique des réactions pouzzolaniques a pour objet de pouvoir modéliser ensuite la cinétique d'hydratation d'un béton contenant une pouzzolane. Or cette dernière n'est que le constituant secondaire du liant. L'erreur commise en considérant une courbe  $\tilde{A}$  moyenne et unique pour chaque type de pouzzolane sera donc sensiblement atténuée dans le béton. Les courbes correspondant aux fumées de silice et aux cendres volantes sont montrées sur la figure III.61.



On a également fait figurer, sur la figure III.62, les courbes correspondantes donnant  $\xi$  en fonction du temps équivalent à 20 °C.

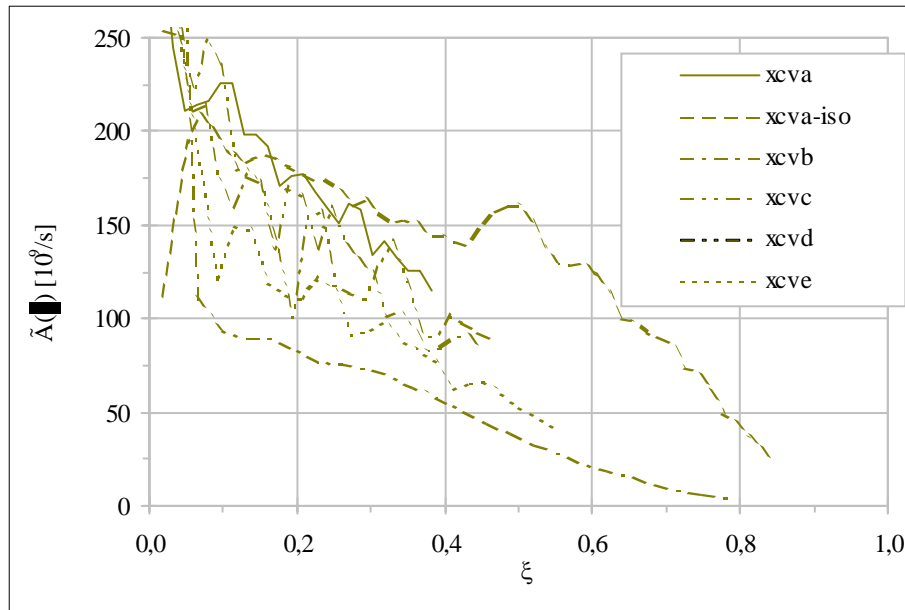


Figure III.60. Courbes  $\tilde{A}(\xi)$  de différentes cendres volantes

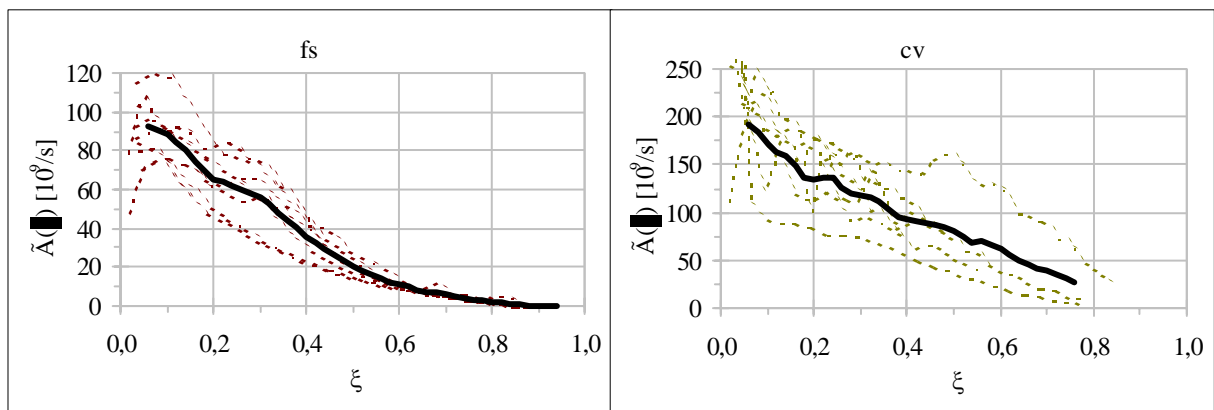


Figure III.61. Courbes  $\tilde{A}(\xi)$  moyennes

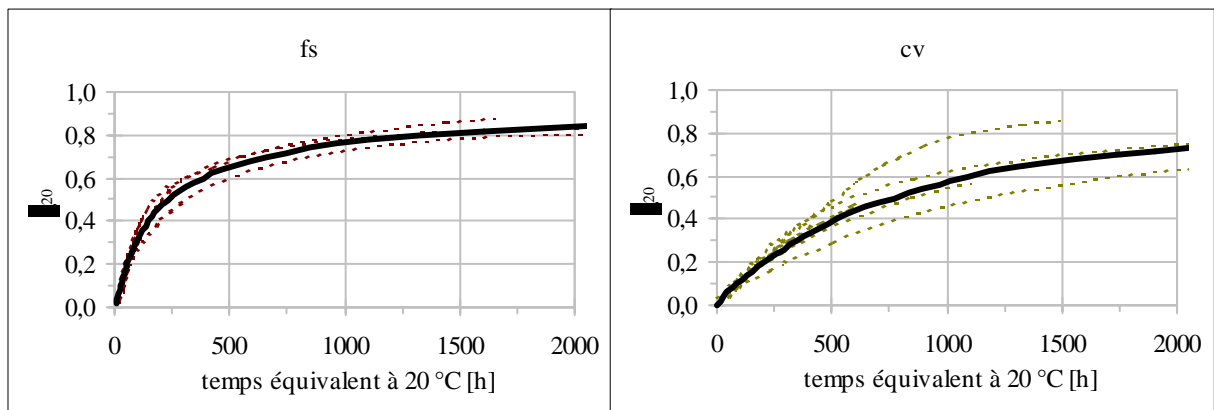


Figure III.62. Courbes  $x(t20)$  moyennes

## 2.3 Modélisation de la cinétique d'hydratation des bétons

Une fois caractérisées les cinétiques des réactions d'hydratation des ciments et des réactions pouzzolaniques des fumées de silice et cendres volantes, on a cherché à modéliser la cinétique d'exothermie globale d'un béton, en appliquant le modèle déjà présenté à l'issue du chapitre I et qu'on rappelle ici.

### 2.3.1 Rappel du modèle

D'après ce qu'on a vu<sup>57</sup>, l'expression de l'élévation de température du béton en conditions adiabatiques peut s'écrire :

$$\Delta T(t) = \int_0^t \dot{T}(\tau) \cdot d\tau \quad (\text{III.82})$$

avec :

$$\dot{T}(\tau) \cdot C^{\text{th}}(\tau) = \dot{\xi}_c(\tau) \cdot \alpha_c(\infty) \cdot c \cdot q_c + \dot{\xi}_z(\tau) \cdot \alpha_z(\infty) \cdot z \cdot q_z \quad (\text{III.83})$$

où :

$$\dot{\xi}_c(\tau) = \tilde{A}_c[\xi_c(\tau)] \cdot \exp\left[-\frac{E_c}{R \cdot T(\tau)}\right] \quad (\text{III.84})$$

et

$$\dot{\xi}_z(\tau) = \tilde{A}_z[\xi_z(\tau)] \cdot \exp\left[-\frac{E_z}{R \cdot T(\tau)}\right] \quad (\text{III.85})$$

et	$T(t)$	est	la température du béton à l'instant $t$ ,
	$\Delta T(t)$		l'élévation de température du béton entre le début de l'hydratation et l'instant $t$ ,
	$\dot{T}(\tau)$		la dérivée de la température $T$ à l'instant $\tau$ ,
	$C^{\text{th}}(\tau)$		la capacité thermique du béton à l'instant $\tau$ ,
	$\xi_c(\tau)$		le degré d'avancement des réactions d'hydratation à l'instant $\tau$ ,
	$\tilde{A}_c(\xi_c)$		une fonction proportionnelle à la vitesse des réactions d'hydratation en conditions isothermes,
	$E_c$		l'énergie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment,
	$R$		la constante des gaz parfaits,
	$\alpha_c(\infty)$		le degré d'hydratation final du ciment,
	$c$		la quantité de ciment dans le béton,
	$q_c$		la chaleur massique d'hydratation du ciment,
	$\xi_z(\tau)$		le degré d'avancement de la réaction pouzzolanique à l'instant $\tau$ ,
	$\tilde{A}_z(\xi_z)$		une fonction proportionnelle à la vitesse de la réaction pouzzolanique en conditions isothermes,
	$E_z$		l'énergie d'activation apparente de la réaction pouzzolanique,
	$\alpha_z(\infty)$		le degré d'activité pouzzolanique final de la pouzzolane,

<sup>57</sup> Voir chapitre I § 4.2.

- z la quantité de pouzzolane dans l'échantillon,  
 $q_z$  la chaleur massique de réaction de la pouzzolane.

On a vu au paragraphe 1.1.4 du présent chapitre qu'on pouvait, pour un béton en conditions adiabatiques, assimiler la capacité thermique moyenne du béton sur toute la durée de l'hydratation  $\overline{C^{th}}$  à celle du béton frais  $C^{th}(t=0)$ . Ce résultat a découlé de ce que la diminution de capacité thermique liée à l'hydratation est à peu près compensée par l'augmentation liée à l'élévation de température. En fait, cette compensation est effective à tout instant de l'hydratation dès lors que le béton est placé en conditions adiabatiques. On a donc pour toute valeur de  $t$  :  $C^{th}(t) = C^{th}(0)$ . Dans la suite, on note  $C^{th}$  cette valeur. On peut alors intégrer l'équation III.83 qui devient :

$$\Delta T(t) \cdot C^{th} = \xi_c(t) \cdot \alpha_c(\infty) \cdot c \cdot q_c + \xi_z(t) \cdot \alpha_z(\infty) \cdot z \cdot q_z \quad (III.86)$$

Dans ce modèle, les différents paramètres et variables qui interviennent sont déterminés comme suit :

- $c$  et  $z$  : les quantités de ciment et de pouzzolane sont données par la composition du béton,
- $C^{th}$ ,  $\alpha_c(\infty)$ ,  $\alpha_z(\infty)$ ,  $q_c$  : la capacité thermique du béton, les degrés finaux d'hydratation et d'activité pouzzolanique et la chaleur massique d'hydratation du ciment sont déterminés comme vu plus haut dans ce chapitre,
- $q_z$  : la chaleur massique de réaction de la pouzzolane dépend de sa nature :  
860 J/g pour une fumée de silice,  
560 J/g pour une cendre volante,
- $\xi_c(t)$  : le degré d'avancement des réactions d'hydratation du ciment se calcule sur la base de la fonction  $\tilde{A}_c(\xi)$ , de l'énergie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment  $E_c$  et de l'histoire de température du béton entre le début de l'hydratation et l'instant  $t$ ,
- $\tilde{A}_c$  : la cinétique des réactions d'hydratation du ciment (en conditions isothermes) est déduite, comme on l'a présenté ci-dessus, du résultat de l'essai à la bouteille de Langavant effectué sur mortier CEN et de la loi de variation de  $\tilde{A}_{max}$  en fonction du rapport  $e/c$ ,
- $E_c$  : l'énergie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment pourrait être fournie par le fabricant de ciment<sup>58</sup>,
- $\xi_z(t)$  : le degré d'avancement des réactions pouzzolaniques se calcule sur la base de la fonction  $\tilde{A}_z(\xi)$ , de l'énergie d'activation apparente des réactions pouzzolaniques  $E_z$  et de l'histoire de température du béton entre le début de l'hydratation et l'instant  $t$ ,
- $\tilde{A}_z$  : la cinétique de la réaction pouzzolanique est une fonction forfaitaire qui dépend de la nature de la pouzzolane,
- $E_z$  : la valeur de l'énergie d'activation apparente des réactions pouzzolaniques dépend de la nature de la pouzzolane :  
90 kJ/mol pour une fumée de silice,  
95 kJ/mol pour une cendre volante.

<sup>58</sup> Les techniques maturométriques étant en pleine expansion, on se place ici dans la perspective d'une détermination de  $E_c$  par les cimentiers dans un avenir proche.

A noter que ce modèle ne tient pas compte de l'effet retardateur éventuel des adjuvants utilisés. Cela se traduit par un décalage horizontal de la courbe prédite par le modèle par rapport à la courbe expérimentale. Une autre conséquence est la très légère dilatation verticale de la courbe modèle par rapport à la courbe expérimentale puisque, ne prédisant pas le retard de prise, on fait abstraction de l'avancée (lente) de l'hydratation pendant la période dormante.

Par ailleurs, dans cette forme, le modèle ne prévoit pas non plus l'effet accélérateur de la présence de pouzzolane (fumée de silice en particulier) sur les réactions d'hydratation du ciment.

#### Reconstruction des courbes d'élévation de température des bétons testés en calorimétrie adiabatique

Pour construire les courbes d'élévation de température de ces bétons, on a découpé la durée de l'hydratation en pas de temps  $\Delta t$  et on a calculé, à chaque échéance, les degrés d'hydratation et d'activité pouzzolaniques  $\xi_c(t)$  et  $\xi_z(t)$ . Au calcul par intégration sur  $\xi$  :

$$\xi_i(t) = \int_0^t \dot{\xi}_i(\tau) \cdot d\tau = \int_0^t \left\{ \tilde{A}_i[\xi_i(\tau)] \cdot \exp\left[-\frac{E_i}{R \cdot T(\tau)}\right] \right\} \cdot d\tau \quad (\text{III.87})$$

on a préféré celui utilisant l'âge équivalent à 20 °C :

$$\xi_i(t) = \xi_{i,20}[t_{20,i}(t)] \quad (\text{III.88})$$

où  $t_{20,i}$  est l'âge équivalent à 20 °C du béton pour les réactions considérées (d'hydratation ou pouzzolaniques) :

$$t_{20,i}(t) = \int_0^t \exp\left\{-\frac{E_i}{R} \cdot \left[\frac{1}{T(\tau)} - \frac{1}{293,16}\right]\right\} \cdot d\tau \quad (\text{III.89})$$

$\xi_{i,20}(t)$  la fonction donnant le degré d'avancement des réactions considérées en fonction de l'âge équivalent à 20 °C correspondant, caractéristique des réactions en question au même titre que la fonction  $\tilde{A}(\xi)^{59}$ .

Cette seconde méthode présente l'avantage d'écarter tout risque d'obtenir par intégration « numérique » un degré d'avancement supérieur à 1, ce que ne garantit pas la première méthode<sup>60</sup>.

Finalement, l'algorithme de calcul à chaque pas de temps « j » est le suivant :

- calcul de  $t_{20,c}$  et  $t_{20,z}$  :

$$t_{20,i}^{j+1} = t_{20,i}^j + \exp\left[-\frac{E_i}{R} \cdot \left(\frac{1}{[\bar{T}]_j^{j+1}} - \frac{1}{293,16}\right)\right] \cdot (t^{j+1} - t^j) \quad (\text{III.90})$$

<sup>59</sup> Ces fonctions ont été déterminées en lissant, par des fonctions analytiques, les courbes moyennes  $\xi_{i20}(t_{20,i})$  obtenues précédemment pour les réactions d'hydratation des ciments  $c_a$  et  $c_b$  et pour les réactions pouzzolaniques (fumée de silice ou cendre volante).

<sup>60</sup> En effet, pour des valeurs de  $\xi$  proches de l'unité, un pas de temps trop grand peut conduire à incrémenter excessivement  $\xi$  et lui faire donc dépasser 1. Sans compter qu'au pas de temps suivant l'algorithme fait appel à la fonction  $\tilde{A}$  qui n'est pas définie pour des valeurs de  $\xi$  supérieures à 1.

où  $[\overline{T}]_j^{j+1}$  est la température moyenne entre les pas de temps « j » et « j+1 », qu'on peut assimiler à celle du début du pas de temps ( $T^j$ ) si le pas de temps est suffisamment petit<sup>61</sup>.

- calcul de  $\xi_c$  et  $\xi_z$  :

$$\xi_i^{j+1} = \xi_{i,20}(t_{20,i}^{j+1}) \quad (\text{III.91})$$

- calcul de la quantité de chaux résiduelle « X » :

$$X^{j+1} = X^j + x \cdot c \cdot \alpha_c(\infty) \cdot (\xi_c^{j+1} - \xi_c^j) - x_z \cdot z \cdot \alpha_z(\infty) \cdot (\xi_z^{j+1} - \xi_z^j) \quad (\text{III.92})$$

où

$$x = 0,42 \cdot \varphi_{C3S} + 0,13 \cdot \varphi_{C2S} \quad (\text{III.93})$$

avec  $\varphi_{C3S}$  et  $\varphi_{C2S}$  teneurs du ciment en  $C_3S$  et  $C_2S$ ,  
et

$$\begin{cases} x_{fs} = 1,3 \\ x_{cv} = 1,0 \end{cases} \quad (\text{III.94})$$

Si la quantité de chaux résiduelle est négative alors  $\xi_z$  est modifié pour que cette quantité soit nulle.

- calcul de T :

$$T^{j+1} = T^j + \frac{\xi_c^{j+1} \cdot \alpha_c(\infty) \cdot c \cdot q_c + \xi_z^{j+1} \cdot \alpha_z(\infty) \cdot z \cdot q_z}{C^{th}} \quad (\text{III.95})$$

#### Lissage des courbes des ciments et des pouzzolanes

Pour les pouzzolanes, on a utilisé la forme proposée par Bezjak et Knudsen<sup>62</sup>, ne dépendant que de deux paramètres, n et  $\tau$  :

$$\xi_{z,20}(t) = \frac{t^n}{\tau^n + t^n} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\tau}{t}\right)^n} \quad (\text{III.96})$$

Les paramètre n et  $\tau$  ont été choisis de façon à minimiser l'écart quadratique total entre les valeurs expérimentales de  $\xi$  et les valeurs données par le modèle. Ils sont indiqués dans le

<sup>61</sup> On peut augmenter la précision du calcul en considérant l'équation implicite  $T^{j+1} = f\left[t_{20}\left(\frac{T^j + T^{j+1}}{2}\right)\right]$  qu'on

résoud par itérations :

- on part de  $T^{j+1}(0) = T^j$
- on pose :  $k = 0$
- on répète

$$k = k+1 \text{ et } T^{j+1}(k) = f\left[t_{20}\left(\frac{T^j + T^{j+1}(k-1)}{2}\right)\right]$$

jusqu'à ce que  $|T^{j+1}(k) - T^{j+1}(k-1)| < \varepsilon$

Ce qui donne finalement :  $T^{j+1} = T^{j+1}(k)$

<sup>62</sup> Voir chapitre I § 1.3.1.

tableau III.27. Sur la figure III.63, on a comparé les points expérimentaux et les fonctions de lissage en fonction du temps équivalent à 20 °C.

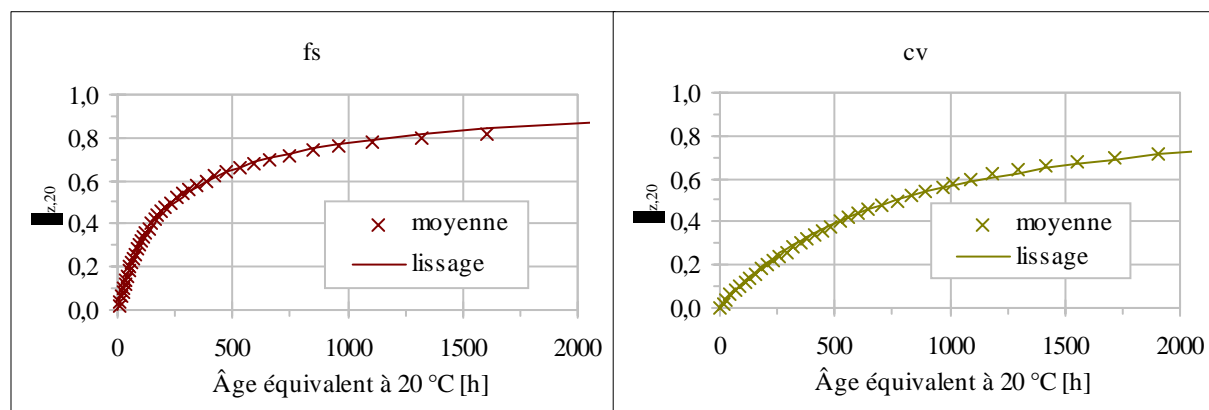
La forme de  $\xi_{z,20}(t_{20,z})$  permet de calculer l'expression littérale de la fonction  $\tilde{A}_z$ . On obtient :

$$\tilde{A}_z(\xi) = \frac{n}{\tau} \cdot \exp\left(\frac{E_z}{R \cdot 293,16}\right) \cdot \xi^{1-\frac{1}{n}} \cdot (1-\xi)^{1+\frac{1}{n}} \quad (\text{III.97})$$

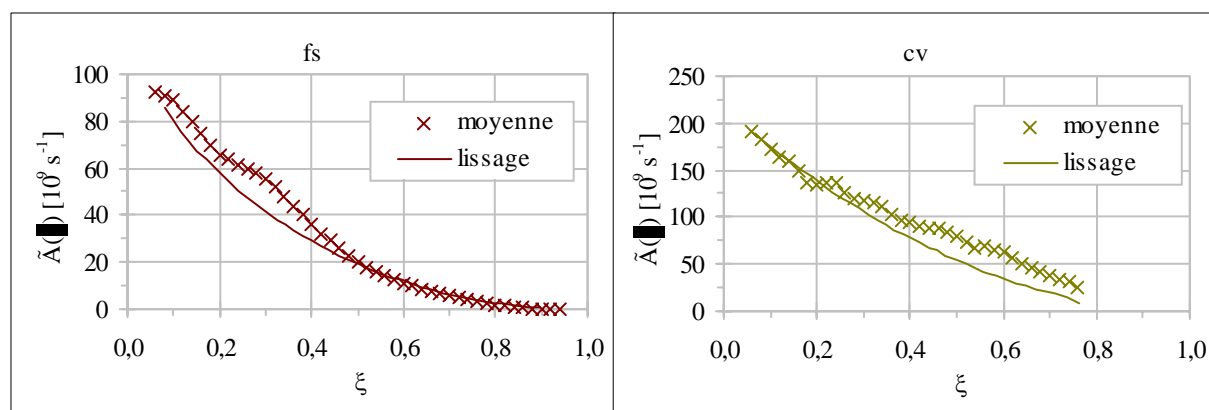
Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure III.64. On voit que la fonction  $\tilde{A}$  calculée sur la base de la fonction de lissage permet de retrouver correctement les points  $\tilde{A}(\xi)$  expérimentaux.

**Tableau III.27.** Valeurs des paramètres des fonctions  $\xi_{z,20}(t)$  des réactions pouzzolaniques

	n	$\tau$ [h]
fs	0,9	250
cv	1,0	770



**Figure III.63.** Courbes  $\xi_{z,20}(t_{20,z})$  : moyenne et lissage



**Figure III.64.** Courbes  $\tilde{A}_z(\xi)$  : moyenne et lissage

Dans le cas des ciments, la forme utilisée pour les réactions pouzzolaniques n'a pas permis de reproduire convenablement les courbes expérimentales déduites de l'essai à la bouteille de Langavant. On a donc utilisé une forme modifiée<sup>63</sup> :

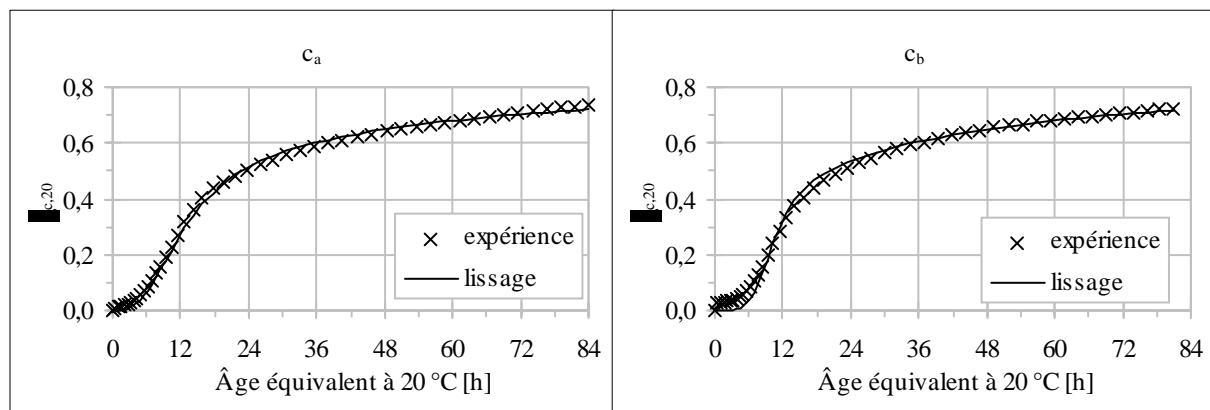
$$\xi_{c,20}(t) = \frac{1}{1 + \left(\frac{\tau_1}{t}\right)^{n_1} + \left(\frac{\tau_2}{t}\right)^{n_2}} \quad (\text{III.98})$$

En outre, la détermination des paramètres  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $\tau_1$  et  $\tau_2$  n'a pu se faire en minimisant les écarts quadratiques des seules valeurs de  $\xi$ . En effet, dans ce cas là, la fonction  $\tilde{A}$  correspondant à la fonction de lissage s'écartait excessivement des points expérimentaux (les maximums étaient, en particulier, très différents). A l'inverse, un lissage des points expérimentaux  $\tilde{A}(\xi)$  donnait une fonction  $\xi(t)$  qui dépassait largement les points expérimentaux pour les échéances tardives. On a donc procédé en minimisant à la fois les écarts sur  $\xi$  sur toute la courbe, tout en ne dépassant pas l'échéance limite de 24 heures (en temps réel), et sur  $\tilde{A}$  pour des valeurs de  $\xi$  entre 0,1 et 0,3 (maximum de vitesse). La forme choisie ici pour la fonction de lissage a rendu le calcul littéral de  $\tilde{A}$  impossible. Le calcul de dérivation a donc été effectué numériquement. Les valeurs des quatre paramètres des fonctions de lissage pour les deux ciment sont données dans le tableau III.28.

**Tableau III.28.** Valeurs des paramètres des fonctions  $\xi_{c,20}(t)$  des ciments  $c_a$  et  $c_b$

	$n_1$	$\tau_1$ [h]	$n_2$	$\tau_2$ [h]
$c_a$	0,5	13,8	3,0	14,0
$c_b$	0,6	17,9	4,9	11,5

Les comparaisons entre les valeurs expérimentales et les valeurs données par les lissages proposés sont présentées sur la figures III.65 pour  $\xi$  (en fonction de l'âge équivalent à 20 °C) et sur la figure III.66 pour  $\tilde{A}$ .



**Figure III.65.** Courbes  $\xi_{c,20}(t_{20,c})$  : points expérimentaux et lissage (l'échéance limite de 24 h de l'essai à la bouteille de Langavant correspond à un âge équivalent à 20 °C d'environ 84 h pour les deux ciments  $c_a$  et  $c_b$ )

<sup>63</sup> L'idéal aurait été de trouver pour  $\tilde{A}$  une forme mathématique avec des paramètres ayant un sens physique, et qu'on aurait également pu intégrer analytiquement pour obtenir la fonction  $\xi(t)$ . Cette recherche n'a pas été concluante. On s'est rabattu sur la forme proposée permettant un lissage satisfaisant des points expérimentaux.

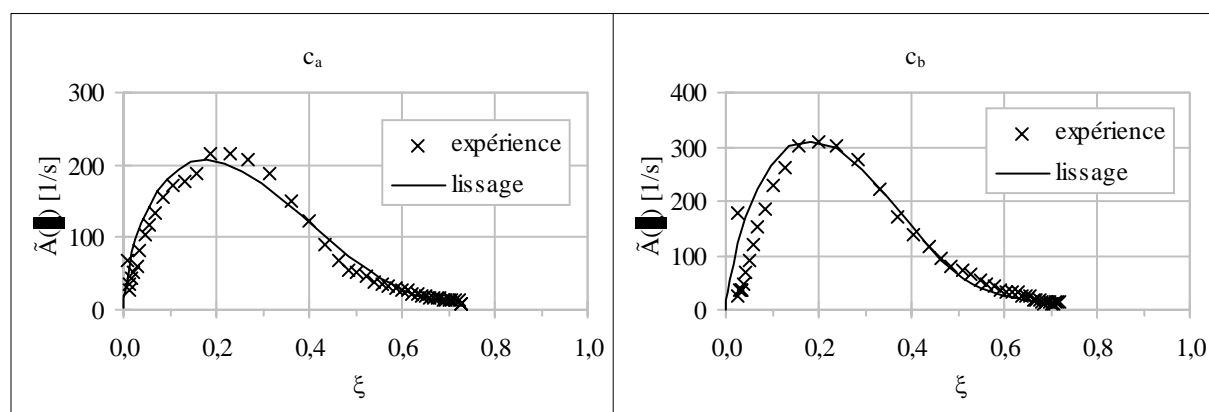


Figure III.66. Courbes  $\tilde{A}_c(\xi)$  : points expérimentaux et lissage

### 2.3.2 Comparaison modèle/expérience

Pour certaines des formules testées en calorimétrie adiabatique, on a comparé sur un même digramme la courbe expérimentale avec la prévision du modèle. Ces exemples sont montrés sur les figures III.67 à III.69 qui donnent l'évolution de la température et de sa dérivée. Rappelons que, l'effet retardateur du plastifiant n'ayant pas été pris en compte, il est normal que la courbe modélisée se retrouve décalée vers la gauche des graphiques.

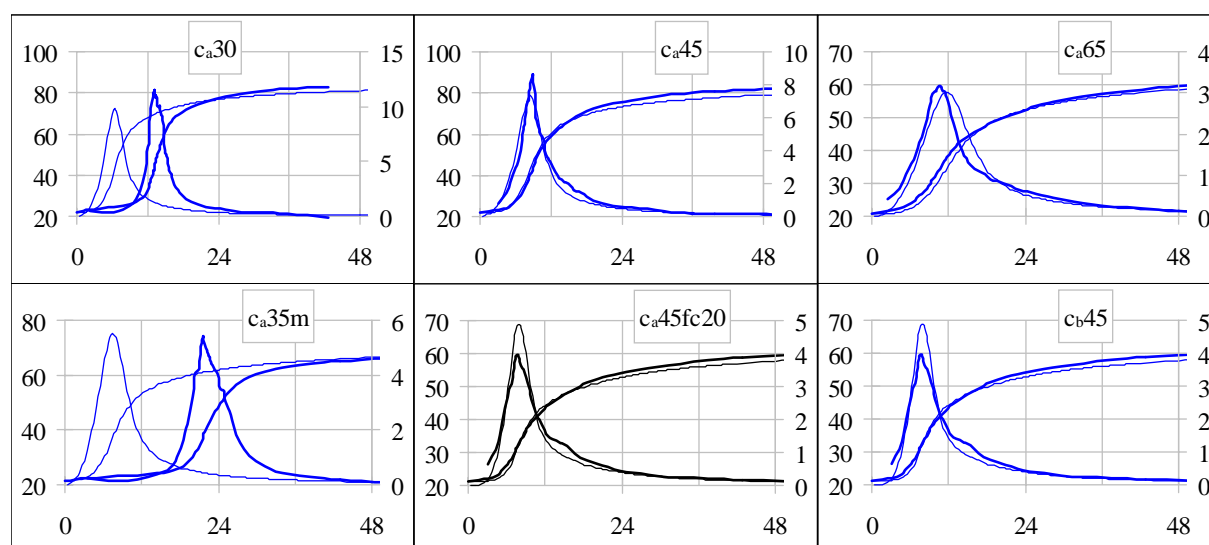
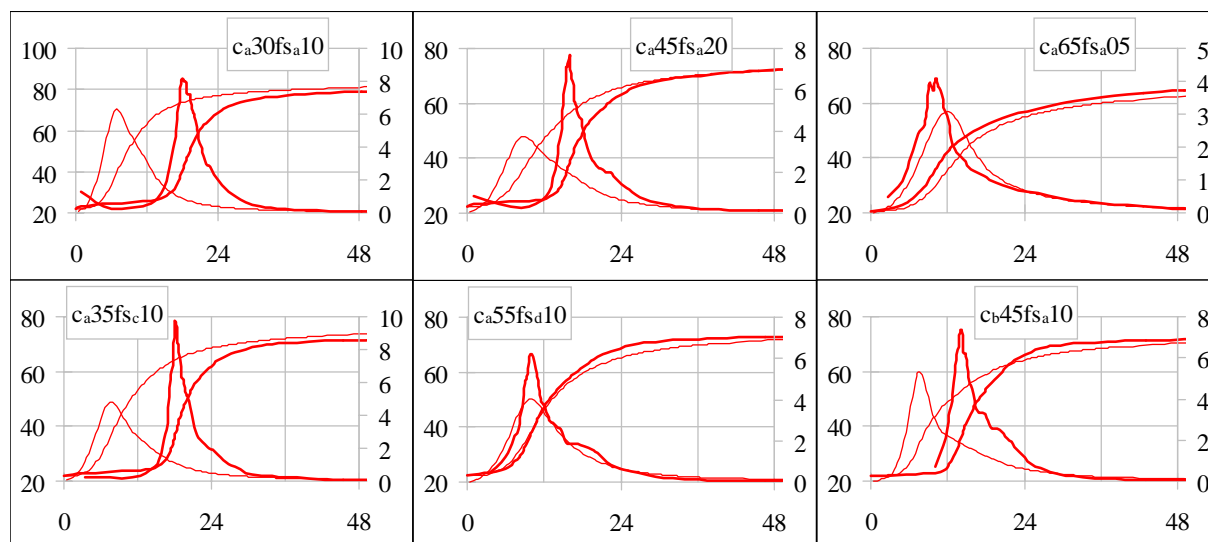
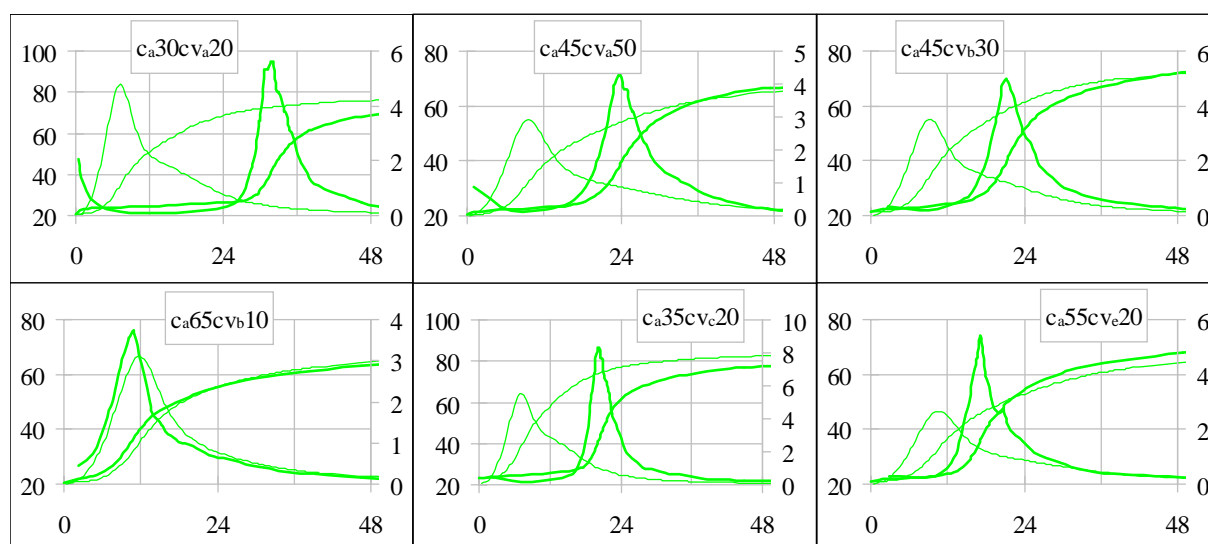


Figure III.67. Exemples de courbes  $\theta$  (échelle de gauche en °C) et  $d\theta/dt$  (échelle de droite en °C/h) en fonction du temps (en heures) modélisées (en trait fin) comparées avec les points expérimentaux (trait épais) pour des formules sans pouzzolane.





**Figure III.68.** Exemples de courbes  $\theta$  (échelle de gauche en  $^{\circ}\text{C}$ ) et  $d\theta/dt$  (échelle de droite en  $^{\circ}\text{C/h}$ ) en fonction du temps (en heures) modélisées (en trait fin) comparées avec les points expérimentaux (trait épais) pour des formules fumée de silice.



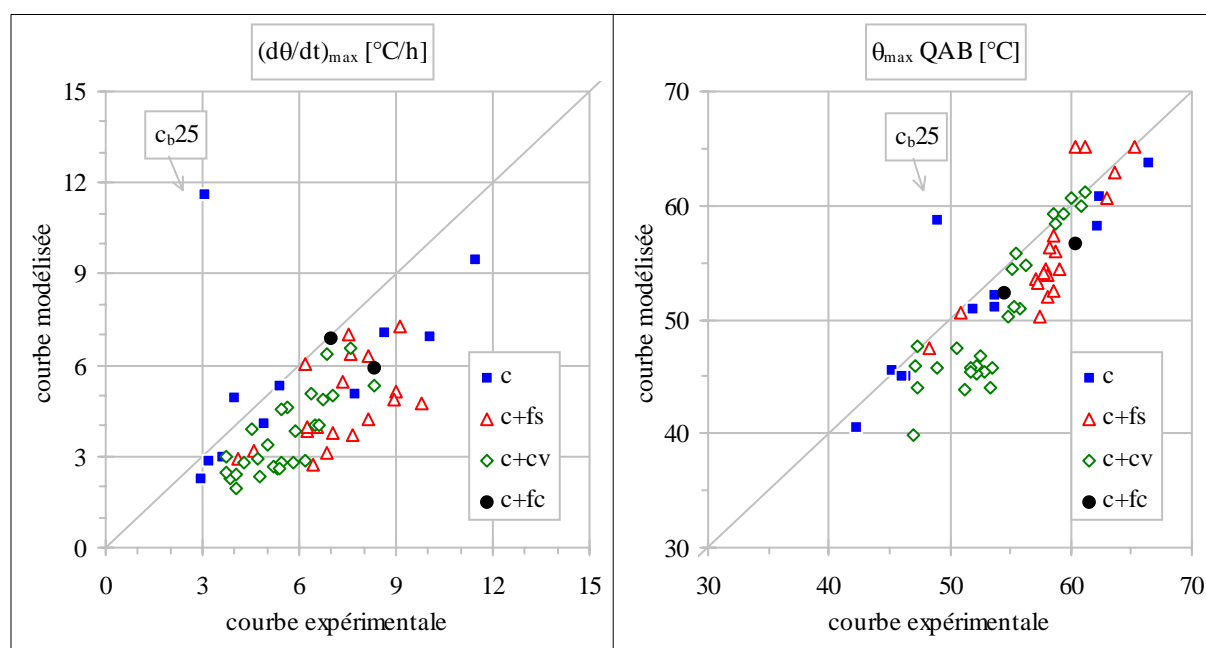
**Figure III.69.** Exemples de courbes  $\theta$  (échelle de gauche en  $^{\circ}\text{C}$ ) et  $d\theta/dt$  (échelle de droite en  $^{\circ}\text{C/h}$ ) en fonction du temps (en heures) modélisées (en trait fin) comparées avec les points expérimentaux (trait épais) pour des formules cendre volante.

Les valeurs asymptotiques des courbes ont été comparées au paragraphe 1.5 du présent chapitre. Pour mesurer la pertinence de la partie du modèle concernant la cinétique, on s'est intéressé à deux caractéristiques de cette cinétique. La première est la valeur maximale de la dérivée de la courbe d'élévation de température en conditions adiabatiques. C'est, en effet, un paramètre important lorsqu'il s'agit de prévoir, par simulation, les risques de fissuration d'origine thermique dans les ouvrages plus ou moins massifs. Et pour se rapprocher d'un cas réel, on a simulé le comportement thermique du béton dans un ouvrage de dimensions moyennes en calculant l'élévation de température qu'aurait subie le béton dans l'essai semi-

adiabatique « QAB » mis au point au LCPC<sup>64</sup>. La seconde caractéristique choisie pour évaluer le modèle fut alors l'élévation de température maximale au cours de cet essai fictif en conditions semi-adiabatiques. Cette valeur est dans ce cas un indicateur direct du risque de fissuration d'origine thermique.

Chacune des deux caractéristiques précédentes a été calculée, pour chaque formule testée en calorimétrie adiabatique, sur la courbe expérimentale et sur la courbe modélisée. La figure III.70 compare valeurs expérimentales et modélisées.

On voit que les points, à l'exception d'un seul<sup>65</sup>, forment à chaque fois un nuage situé sous la première bissectrice : le modèle sous-estime la réalité. On peut avancer d'ores et déjà deux explications. D'abord, le modèle se base sur la cinétique de l'essai à la bouteille de Langavant dont on a vu que la valeur  $\tilde{A}_{\max}$  se situait sous la courbe de régression des résultats sur béton (-10 % environ). On retrouve un écart du même ordre entre les maximum des dérivées modélisée et expérimentale des bétons sans addition. Par contre, dans le cas du mortier  $c_{a35m}$  dont la valeur  $\tilde{A}_{\max}$  se situaient également sous la tendance générale, les courbes modélisées et expérimentales sont pratiquement identiques au décalage de temps près (voir figure III.67). Pour les formules contenant une addition minérale, l'écart est encore plus marqué. C'est fort probablement lié à la non prise en compte de l'effet accélérateur de ces additions qui multiplient, pour le ciment, les sites de nucléation au cours de l'hydratation.



**Figure III.70.** Valeurs maximales des dérivées des courbes adiabatiques et valeurs maximales des courbes semi-adiabatiques - Comparaison entre expérience et modèle (voir la note de bas de page n°65 pour l'explication sur le point  $c_{b25}$ )

<sup>64</sup> Cette simulation consiste en un calcul analytique dans lequel la puissance thermique perdue par l'éprouvette est modélisée par une fonction de l'écart de température entre le cœur de l'éprouvette et l'ambiance.

<sup>65</sup> L'exception est la formule  $c_{b25}$  dont on a vu qu'elle avait un comportement anormal sans doute lié à l'important dosage en plastifiant.

### Amélioration du modèle

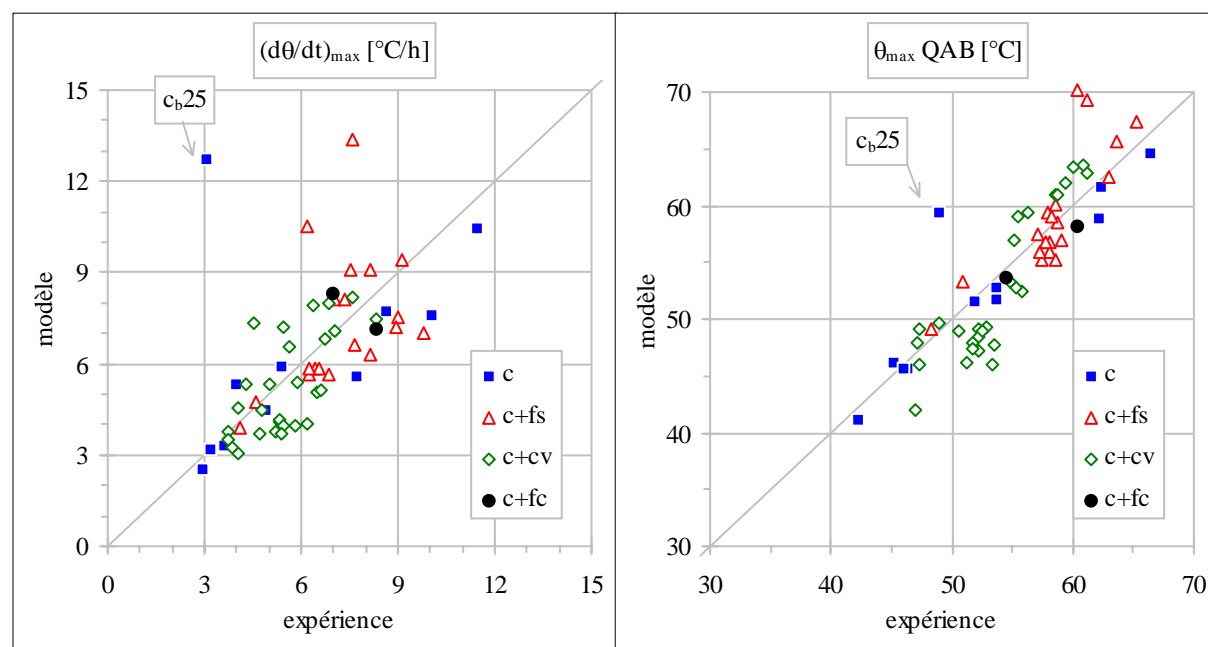
Pour compenser ce décalage systématique du modèle, le modèle a été modifié de deux manières. On a, d'une part, majoré de 10 % la courbe  $\tilde{A}_c(\xi)$  du ciment issue de l'essai à la bouteille de Langavant pour compenser l'écart existant entre la valeur  $\tilde{A}_{\max}$  de cet essai et celles des essais sur béton<sup>66</sup>. Cela est revenu à diviser par 1,1 les coefficients  $\tau_1$  et  $\tau_2$  des fonctions de lissage des cinétiques d'hydratation des ciments  $c_a$  et  $c_b$ . D'autre part, pour les liants mixtes (ciment + addition), on a appliqué à la cinétique d'hydratation du ciment un coefficient accélérateur dépendant de la quantité d'addition :

$$K = 1 + \beta_a \cdot \frac{a}{c} \quad (\text{III.99})$$

En pratique, cela est revenu à diviser de nouveau les coefficients  $\tau_1$  et  $\tau_2$  des fonctions de lissage des cinétiques d'hydratation des ciments  $c_a$  et  $c_b$  par le coefficient  $K$ . Les coefficients  $\beta_a$  ont été déterminés de façon à « remonter » les nuages de points de la figure III.70 sur les premières bissectrices. Les valeurs retenues sont indiquées dans le tableau III.29. Sur la figure III.71, on compare les valeurs expérimentales à celles issues du modèle amélioré.

**Tableau III.29.** Valeurs des coefficients  $k_{v,a}$  traduisant l'effet accélérateur de la présence d'additions sur la cinétique d'hydratation du ciment

a	$\beta_a$
fs	4,0
cv	1,5
fc	0,5



**Figure III.71.** Valeurs maximales des dérivées des courbes adiabatiques et valeurs maximales des courbes semi-adiabatiques - Comparaison entre expérience et modèle amélioré (voir la note de bas de page n°65 pour l'explication sur le point  $c_{b,25}$ )

<sup>66</sup> Voir figure III.45 § 2.1.2 du présent chapitre.

Avec les améliorations apportées, le modèle devient nettement plus pertinent. On n'a pas cherché ici à quantifier la précision du modèle comme on l'avait fait à l'issue du paragraphe 1 du présent chapitre. En effet, les caractéristiques choisies pour qualifier la pertinence du modèle sont trop peu « parlantes » pour qu'une analyse statistique des écarts modèle - expérience permette d'appréhender la précision générale du modèle. On en est donc resté à la présentation des deux figures précédentes. En complément, on a regroupé dans l'annexe M les comparaisons entre courbes expérimentale et modélisée (similaires à celles des figures III.67 à III.69) effectuées sur l'ensemble des formules testées en calorimétrie adiabatique.

### 3. EXTENSION DES MODELES AU CAS DE BETONS CONTENANT UNE FUMEE DE SILICE ET UNE CENDRE VOLANTE

Dans le début de ce chapitre, on n'a pas étudié le cas des bétons contenant à la fois une fumée de silice et une cendre volante. On a, néanmoins, souhaité élargir le champ d'application des modèles précédents – élévation de température finale et cinétique – à ce type de béton qu'il peut arriver de rencontrer.

Lorsqu'une fumée de silice et une cendre volante sont simultanément présentes dans un béton, il y a compétition : elles sont toutes deux consommatrices de la chaux produite par l'hydratation des silicates du ciment. La modélisation proposée repose sur le postulat suivant : *la fumée de silice consomme prioritairement la chaux disponible*. S'il n'est pas un reflet strict de la réalité<sup>67</sup>, ce postulat engendre une grande simplicité de calcul. Avec cette hypothèse, on peut en effet aisément calculer les degrés finaux d'activité pouzzolaniques de la fumée de silice et de la cendre volante :

- On calcule d'abord les degrés finaux d'hydratation du ciment et d'activité pouzzolanique de la fumée de silice sans tenir compte de la présence de la cendre volante (équations implicites résolues par itérations) :

$$\alpha_c(\infty) = 1 - \exp[-3,3 \cdot (e/c - \delta_{fs})] \quad (\text{III.100})$$

où 
$$\delta_{fs} = 0,6 \cdot \min \left[ z_{fs} / c; \frac{x \cdot \alpha_c(\infty)}{1,3} \right] \cdot \exp(1,6 \cdot e/c) \quad (\text{III.101})$$

et 
$$\alpha_{fs}(\infty) = \min \left[ 1; \frac{x \cdot \alpha_c(\infty)}{1,3 \cdot z_{fs} / c} \right] \quad (\text{III.102})$$

où 
$$x = 0,42 \cdot \varphi_{C3S} + 0,13 \cdot \varphi_{C2S} \quad (\text{III.103})$$

- Si  $\alpha_{fs}(\infty) < 1$ , cela signifie que toute la chaux est épuisée avant consommation totale de la fumée de silice. On a alors :  $\alpha_{cv}(\infty) = 0$ . Si  $\alpha_{fs}(\infty) = 1$ , il reste de la chaux disponible pour réagir avec la cendre volante. Notons  $x^*$  la quantité résiduelle de chaux par gramme de ciment ayant réagi. Le nouvel ensemble d'équations (implicites donc à résoudre de nouveau par itérations) est le suivant :

<sup>67</sup> Même si la fumée de silice réagit plus vite avec la chaux que la cendre volant, il est vraisemblable que cette dernière commencera ses réactions pouzzolaniques avant la fin de celles de la fumée de silice.

$$\alpha_c(\infty) = 1 - \exp[-3,3 \cdot (e/c - \delta_{fs} - \delta_{cv})] \quad (\text{III.104})$$

$$\text{où} \quad \delta_{fs} = 0,6 \cdot z_{fs}/c \cdot \exp(1,6 \cdot e/c) \quad (\text{III.105})$$

$$\text{et} \quad \delta_{cv} = 0,4 \cdot \min \left[ z_{cv}/c; \frac{x^* \cdot \alpha_c(\infty)}{1,0} \right] \cdot \exp(1,6 \cdot e/c) \quad (\text{III.106})$$

$$\alpha_{fs}(\infty) = 1 \quad (\text{III.107})$$

$$\alpha_{cv}(\infty) = \min \left[ 1; \frac{x^* \cdot \alpha_c(\infty)}{1,0 \cdot z_{cv}/c} \right] \quad (\text{III.108})$$

$$\text{où} \quad x^* = x - 1,3 \cdot \frac{z_{fs}}{c \cdot \alpha_c(\infty)} = 0,42 \cdot \varphi_{C_3S} + 0,13 \cdot \varphi_{C_2S} - 1,3 \cdot \frac{z_{fs}}{c \cdot \alpha_c(\infty)} \quad (\text{III.109})$$

Une fois calculées les valeurs finales des degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique, on peut construire la courbe d'élévation de température en conditions adiabatiques comme on le fait pour un seul type de pouzzolane :

$$\begin{aligned} C^{th} \cdot \Delta T(t) = & \xi_c(t) \cdot \alpha_c(\infty) \cdot c \cdot q_c \\ & + \xi_{fs}(t) \cdot \alpha_{fs}(\infty) \cdot z_{fs} \cdot q_{fs} \\ & + \xi_{cv}(t) \cdot \alpha_{cv}(\infty) \cdot z_{cv} \cdot q_{cv} \end{aligned} \quad (\text{III.110})$$

Le nombre de degrés d'avancement à calculer en parallèle est alors de trois au lieu de deux. L'élévation finale de température s'obtient en prenant, pour les degrés d'avancement, des valeurs égales à 1.

#### 4. CONCLUSIONS

L'analyse de résultats extraits de la littérature ou issus du plan expérimental a permis :

⇒ de valider ou de construire plusieurs modèles :

- capacité thermique du béton et valeur moyenne au cours d'un essai adiabatique en fonction de la composition du béton,
- chaleur massique d'hydratation du ciment en fonction des teneurs en phases (bon pour le ciment  $c_b$  au vu des prédictions du modèle global, moins bon pour le ciment  $c_a$ ),
- valeurs finales des degrés d'hydratation ou d'activité pouzzolanique du ciment et de la fumée de silice ou de la cendre volante en fonction des rapports  $e/c$  et  $z/c$ ,
- variation de la cinétique d'hydratation du ciment en fonction du rapport  $e/c$ ,

⇒ de déterminer les caractéristiques thermiques des réactions pouzzolaniques d'une fumée de silice et d'une cendre volante silico-alumineuse avec de la chaux :

- chaleur massique de réaction,
- cinétique de réaction à une température de référence (courbe  $\tilde{A}_z$ ),
- énergie d'activation,

- ⇒ de montrer que les caractéristiques précédentes sont relativement constantes pour un type donné de pouzzolane (fumée ou cendre) et que, dans le cadre de la modélisation de l'élévation de température de bétons contenant une pouzzolane, on peut raisonnablement utiliser les valeurs déterminées précédemment pour d'autres fumées ou cendres,
- ⇒ d'étudier (parfois seulement rapidement) l'influence :
  - de la teneur en superplastifiant sur la durée de la période dormante,
  - de la température sur l'énergie d'activation apparente d'un ciment,
  - de l'étendue du squelette granulaire d'une formule sur la cinétique d'hydratation du ciment,
  - de la teneur en alcalins d'une pâte de pouzzolane et de chaux sur la cinétique des réactions pouzzolaniques.

Ces résultats ont ensuite conduit à la mise au point :

- d'un premier modèle de valeur finale d'élévation de température de bétons pouvant contenir une pouzzolane,
- et d'un second modèle permettant de reconstruire la cinétique des réactions d'hydratation et pouzzolanique dans un béton à partir de résultats presque immédiatement disponibles.

Les précisions de ces modèles ont été évaluées sur les résultats issus du plan expérimental de la présente étude.

On a, en outre, proposé une extension des modèles précédents au cas de bétons contenant simultanément une fumée de silice et une cendre volante.

Les formes qu'on a données à ces modèles ont été choisies pour leur cohérence avec la physico-chimie de l'hydratation et comportent un nombre réduit de paramètres qui ont été calibrés sur un ensemble de formules couvrant une grande partie de la gamme des bétons usuels. Les caractéristiques des matériaux constitutifs nécessaires à l'application des modèles sont la plupart du temps immédiatement disponibles auprès des fournisseurs de matériaux. Tout cela fait que ces modèles sont finalement applicables tels quels à tout type de béton, et peuvent donc être en particulier utilisés comme outils d'aide à la formulation.

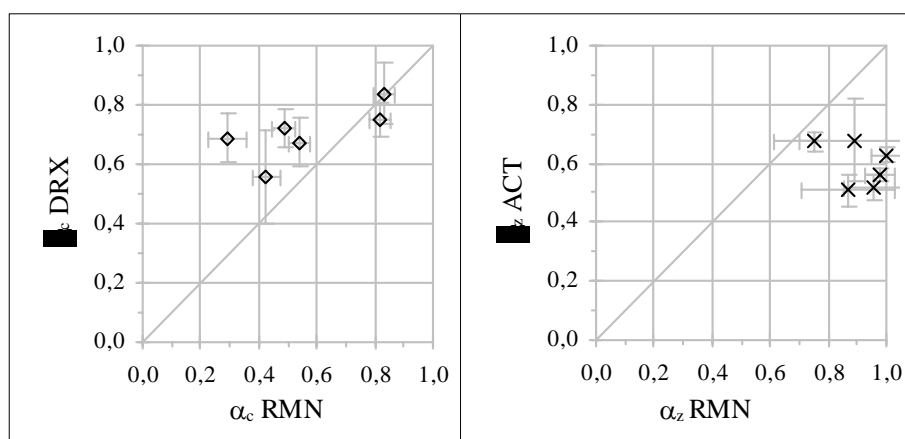
Au-delà de la construction de ces modèles, qui était l'objectif premier de cette partie, l'analyse des résultats de l'étude expérimentale a également permis, d'une part, de comparer différentes techniques de suivi de l'avancement des réactions d'hydratation et pouzzolaniques et, d'autre part, d'évaluer les précisions respectives de ces méthodes.

En ce qui concerne l'étude des précisions des techniques utilisées, elle a dépassé le cadre du suivi de l'hydratation puisqu'elle a également concerné la calorimétrie. Dans le présent chapitre et dans le précédent, on a, en effet, tenté le plus systématiquement possible d'accompagner les résultats expérimentaux des incertitudes attachées à ces valeurs. Ces calculs n'ont pas toujours une rigueur mathématique à toute épreuve. On a, en fait, cherché là à estimer un ordre de grandeur de l'incertitude plutôt qu'une valeur exacte.

Dans le cas des résultats calorimétriques, on a montré qu'on pouvait prétendre, sur une élévation de température moyenne, à une incertitude inférieure à 3 %. Cette valeur est de 5 % environ dès lors qu'on s'intéresse à des valeurs de chaleur, en raison de l'incertitude supplémentaire apportée par la capacité thermique du mélange considéré.

Le suivi de l'hydratation sur béton a révélé des incertitudes plus conséquentes<sup>68</sup> : de 10 à 60 % (relatifs) sur le degré d'activité pouzzolanique et de 10 à 40 % pour le degré d'hydratation du ciment (toutes techniques confondues). Sur pâtes de pouzzolane et de chaux, on obtient 5 % sur le degré d'activité pouzzolanique des fumées de silice et de 10 à 20 % pour les cendres. Ces valeurs élevées d'incertitudes sont dues le plus souvent à la dilution des éléments à doser par les granulats du béton, et montrent l'intérêt de leur calcul pour limiter les éventuelles erreurs d'interprétation des résultats.

Le dernier apport de ce chapitre est constitué par la comparaison des techniques de suivi de l'hydratation. Sur la figure III.72, on compare, d'une part, les degrés d'hydratation du ciment déterminés par DRX avec ceux obtenus par RMN et, d'autre part, les degrés d'activité pouzzolanique donnés par les analyses chimiques et thermique et par RMN. Même si, dans la moitié des cas, l'amplitude des intervalles d'incertitudes ne permet pas de conclure à une différence des valeurs mesurées par les deux techniques comparées, il est difficile de ne pas constater qu'en ce qui concerne le degré d'hydratation du ciment la RMN donne systématiquement des valeurs inférieures à celles obtenues par diffractométrie des rayons X, alors que, pour le degré d'activité pouzzolanique, celui donné par la résonance magnétique nucléaire est lui toujours supérieur à celui obtenu en exploitant les résultats d'analyses chimiques et thermiques.



**Figure III.72.** Comparaison de techniques pour la détermination des degrés d'hydratation et pouzzolaniques (DRX : diffraction des rayons X ; RMN : résonance magnétique nucléaire du <sup>29</sup>Si ; ACT : analyses chimiques et thermiques)

Sur l'ensemble de cas traités ici, les différentes techniques évoquées ne donnent donc pas des résultats directement comparables. Il serait intéressant dans l'avenir de pousser plus loin la comparaison de façon à expliquer ce biais expérimental qui pose question.

<sup>68</sup> Voir annexes G, H et J.

## CHAPITRE IV

### MODELISATION DE LA PARTICIPATION DES POUZZOLANES A LA RESISTANCE EN COMPRESSION DES BETONS

<b>1. Le modèle</b>	<b>171</b>
1.1 Présentation	171
1.2 Rappel des améliorations visées	173
<b>2. Nouveau calibrage du modèle</b>	<b>173</b>
2.1 Sélection des données expérimentales	173
2.2 Calibrage	175
<b>3. Résultats et discussion</b>	<b>178</b>
3.1 Précision du modèle	178
3.2 Analyse des coefficients d'activité	179
3.3 Comparaison des participations des pouzzolanes à la résistance en compression et à l'exothermie des bétons	181
<b>4. Conclusions</b>	<b>183</b>





Ce chapitre avait initialement pour objet de quantifier la participation des pouzzolanes à la résistance en compression des bétons dans le but d'établir une relation avec la participation de ces dernières à l'exothermie des bétons. Cette relation aurait permis de déterminer la chaleur massique de réaction d'une pouzzolane à partir d'un coefficient d'activité mécanique. Or, dans le précédent chapitre, on a montré que la chaleur massique de réaction d'une pouzzolane ne dépend en pratique que de son type : fumée de silice ou cendre volante silico-alumineuse. On n'a donc plus besoin d'une caractérisation mécanique de la pouzzolane pour connaître sa participation à l'exothermie du béton.

La quantification de la participation des pouzzolanes à la résistance en compression des bétons garde cependant son intérêt. Celui-ci se manifeste, par exemple, lorsqu'il s'agit d'étudier l'influence de la teneur en pouzzolanes sur l'exothermie de bétons d'affaissement et de résistance à 28 jours donnés. L'étude initialement prévue a donc été menée à terme. Enfin, on l'a complétée par une comparaison des participations des pouzzolanes à la résistance en compression et à l'exothermie des bétons.

A l'issue du chapitre I, on a choisi le modèle de résistance en compression proposé par Féret et enrichi par de Larrard. L'objectif fixé était de le calibrer à nouveau sur un ensemble de résultats expérimentaux à recueillir dans la littérature.

## 1. LE MODELE

On rappelle ici la forme du modèle ainsi que les améliorations qu'on se propose d'apporter au travers du nouveau calibrage.

### 1.1 Présentation

Pour les bétons sans addition, on a :

$$f_c(t) = K_g \cdot R_{c28} \cdot E_{MP}^{-0,13} \cdot \left[ b(t) + \left( 1 + \rho_c \cdot \frac{e+v}{c} \right)^{-2} \right] \quad (IV.1)$$

où  $f_c(t)$  est la résistance en compression du béton (en MPa) à l'âge  $t$  (en jours),  
 $K_g$  un paramètre qui dépend des granulats,  
 $R_{c28}$  la résistance en compression à 28 jours du ciment mesurée sur mortier normal,  
 $b(t)$  une fonction caractéristique de la cinétique du ciment employé, respectant  $b(28) = 0$ , et pour laquelle de Larrard propose la forme :

$$b(t) = b \cdot \log\left(\frac{t}{28}\right) \quad (IV.2)$$

où  $b$  est une constante qu'on peut estimer à partir des résistances à 7 et 28 jours du ciment :

$$b = 0,223 \cdot \left( 1 - \frac{R_{c7}}{R_{c28}} \right) \quad (IV.3)$$

$\rho_c$	est	la masse volumique du ciment (en kg/l),
$e$		le volume d'eau efficace (en l/m <sup>3</sup> ),
$v$		le volume de vides (en l/m <sup>3</sup> ),
$c$		la masse de ciment (en kg/m <sup>3</sup> ),
$E_{MP}$		l'épaisseur maximale de pâte (en mm) :

$$E_{MP} = D \cdot \left( \sqrt[3]{\frac{g^*}{g}} - 1 \right) \quad (IV.4)$$

Dans cette dernière expression :

$D$	est	le diamètre maximum des granulats (en mm)
$g$		la proportion volumique de granulats,
$g^*$		la compacité des granulats que l'on peut approcher par la formule de Caquot :

$$g^* = 1 - 0,47 \sqrt[5]{\frac{d}{D}} \quad (IV.5)$$

où  $d$  est le diamètre minimum des granulats (en mm), ou que l'on peut calculer par le modèle de suspension solide [DE LARRARD ET AL. 1994b].

A l'époque, Féret proposa sa formule pour des mortiers dont les résistances variaient entre 10 et 20 MPa. En reprenant cette forme pour son modèle, de Larrard a conservé l'exposant 2 qui n'était, à l'origine, que le résultat d'une optimisation mathématique. Ce choix est validé par l'expérience : sur des bétons de CPA sans addition, pour des rapports  $e/c$  variant de 0,28 à 0,60 (7 valeurs), et à des échéances de 3, 7, 28, 90, 180 et 365, la précision moyenne du modèle est de 1,0 MPa [DE LARRARD 1995], précision du même ordre de grandeur que la dispersion de l'essai. Toutefois, on sait que pour des granulats tendres (ce qui n'était pas le cas dans les bétons précédents), un certain effet de plafonnement apparaît pour les hautes résistances [DE LARRARD ET BELLOC 1997], ce qui conduirait à changer éventuellement l'exposant de la loi de Féret pour des bétons de résistance supérieure à 100 MPa. Mais, d'une part, il est rare d'avoir ce type de renseignement sur les granulats et, d'autre part, la formulation de bétons dépassant les 100 MPa reste, aujourd'hui, exceptionnelle. On a donc fait le choix de conserver l'exposant « 2 », sachant qu'il faudra adapter le modèle pour des bétons de très haute résistance.

Lorsque le béton contient une fumée de silice ou une cendre volante, la participation de cette dernière à la résistance du béton intervient en terme de quantité « équivalente » de ciment – ou « ciment équivalent » – par l'intermédiaire d'un terme  $\phi$  :

$$f_c(t) = K_g \cdot R_{c28} \cdot E_{MP}^{-0,13} \cdot \left\{ b(t) + \left[ 1 + \rho_c \cdot \frac{e + v}{c \cdot (1 + \phi)} \right]^{-2} \right\} \quad (IV.6)$$

A priori, le terme  $\phi$  dépend, pour un âge donné, de la composition de la pâte du béton, caractérisée par les rapports  $e/c$  et  $z/c$ , et de la réactivité  $r_z$  de la pouzzolane considérée :

$\phi = \phi\left(t, \frac{e}{c}, \frac{z}{c}, r_z\right)$ . A l'origine, de Larrard proposait de n'appliquer ce modèle qu'à des bétons à hautes (ou très hautes) performances. Ceci l'amena à considérer que, le rapport  $e/c$  ne

variant qu'à l'intérieur d'une plage réduite, on pouvait négliger son influence sur la valeur de  $\varphi$ . Enfin, pour une échéance donnée, il choisit de caractériser la réactivité de la pouzzolane par un seul coefficient, qu'il appelle coefficient d'activité et note  $k_z(t)$  :

$$\varphi = \varphi\left(t, \frac{z}{c}, r_z\right) = \varphi_0 \cdot \left[1 - \exp\left(-k_z(t) \cdot \frac{z}{c}\right)\right] \quad (\text{IV.7})$$

Dans l'expression précédente,  $\varphi_0$  est une constante du modèle (égale à 0,4). Par rapport à une quantification plus classique de l'effet de l'addition, pour laquelle on suppose une simple linéarité, cette fonction a l'avantage de traduire un effet de saturation.

Pour les faibles valeurs du rapport  $z/c$ , un développement limité de  $\varphi$  d'ordre 1 donne :

$$\varphi \approx \varphi_0 \cdot k_z \cdot \frac{z}{c} \quad (\text{IV.8})$$

et donc :

$$c \cdot (1 + \varphi) \approx c + \varphi_0 \cdot k_z \cdot z \quad (\text{IV.9})$$

Pour des faibles valeurs de  $z/c$ , le « taux d'efficacité » massique de la pouzzolane est donc égal à  $\varphi_0 \cdot k_z$ .

## 1.2 Rappel des améliorations visées

Ces améliorations concernent la prise en compte de la participation des pouzzolanes à la résistance au travers du coefficient  $\varphi$ . Elles ont consisté à vérifier la non dépendance de  $\varphi$  vis-à-vis du rapport  $e/c$  sur une large fourchette de variation de ce dernier ainsi que la pertinence de la valeur de  $\varphi_0$  et de la forme exponentielle de  $\varphi$  en fonction du rapport  $z/c$ . Ces vérifications ont été faites sur un large ensemble de données expérimentales contenant, en particulier, de nombreux bétons de fumées de silice. En outre, on a profité de ce nouveau calibrage pour étendre le champ d'application du modèle à des bétons contenant simultanément les deux types de pouzzolane – une fumée de silice et une cendre volante – en généralisant la forme de  $\varphi$ .

## 2. NOUVEAU CALIBRAGE DU MODELE

### 2.1 Sélection des données expérimentales

Ces données ont été extraites de la littérature. On a fait le choix de ne retenir que des formules ne comportant pas d'entraîneur d'air. Les sources utilisées ont été les suivantes :

- Bétons de fumée de silice : [MALHOTRA 1986, YAMATO ET AL. 1986/1989, ROLLET ET AL. 1992, LE ROY 1995].
- Pour les bétons de cendre, on a repris les données de Kim et al. que de Larrard avait utilisées pour valider le modèle sur des bétons de cendres [KIM ET AL. 1992, DE LARRARD 1995] qu'on a complétées par un jeu de données concernant des mortiers et bétons de cendre, des bétons de fumée de silice et des bétons mixtes (fumée de silice et cendre volante)

[NAPROUX 1994]. Etant donnée la richesse des ces deux sources, la recherche de données n'a pas été poussée plus loin malgré l'abondance de la littérature sur ce sujet (voir par exemple [HEDEGAARD ET HANSEN 1992, BIJEN ET VAN SELST 1993, GOPALAN 1993, CORNEILLE ET AL. 1994]).

L'ensemble de ces données représente un total de 142 formules : 51 aux fumées de silice, 57 aux cendres, 5 bétons mixtes (fumée de silice - cendre) et 29 témoins correspondants. Le rapport  $e/c$  varie entre 0,28 et 0,88,  $z_{fs}/c$  entre 0,05 et 0,50,  $z_{cv}/c$  entre 0,11 et 0,50. Les échéances testées se situent entre 1 et 365 jours. Au total, on a là un ensemble de 552 valeurs de résistances en compression.

Une rapide présentation des matériaux utilisés est faite ci-dessous, l'annexe **L** donnant toutes les informations complémentaires sur ces derniers ou sur les compositions des bétons.

#### Les données de Malhotra

Les gravillons sont des calcaires concassés de taille maximale 19 mm. Le sable est un sable naturel. Le ciment est un Portland (équivalent à un type I ASTM ). La fumée de silice se présente sous forme densifiée. L'adjuvant est un haut réducteur d'eau de type polycondensat de naphtalène sulfoné formaldéhyde. Les éprouvettes sont des cylindres d'élancement 2 et de hauteur 20,3 cm.

#### Les données de Yamato et al.

Les gravillons sont des amphiboles concassés de taille maximale 20 mm. Le sable est un sable marin. Le ciment est un Portland classique. Les fumées de silice (une pour la source de 1986, trois pour celle de 1989) se présentent sous forme densifiée. L'adjuvant est un réducteur d'eau de type polycondensat de naphtalène sulfoné formaldéhyde. Les éprouvettes sont des cylindres d'élancement 2 et de hauteur 20 cm.

#### Les données de Rollet et al.

Les gravillons sont des calcaires concassés de taille maximale 14 mm. Le sable est un sable de Seine. Le ciment est un CPA-CEM I 52,5. La fumée de silice a une haute teneur en silice. L'adjuvant est un polycondensat de mélamine sulfonée formaldéhyde. Les éprouvettes sont des cylindres d'élancement 2 et de hauteur 22 cm.

#### Les données de Le Roy

Les gravillons et le sable sont des silico-calcaires semi-concassés de Seine de taille maximale 20 mm. Le ciment est un CPA-CEM I 52,5 PM. La fumée de silice est sous forme densifiée. Le fluidifiant est une résine mélamine. Les éprouvettes sont des cylindres d'élancement 2 et de hauteur 22 cm.

#### Les données de Kim et al.

Les gravillons sont concassés, de taille maximale 13 mm. Le sable est un sable de rivière. Le ciment est Portland (équivalent à un type II ASTM ). La cendre volante est une cendre silico-alumineuse de centrale thermique. L'adjuvant est un polycondensat de naphtalène sulfoné formaldéhyde. Les éprouvettes sont des cylindres d'élancement 2 et de hauteur 20 cm.

#### Les données de Naproux

Dans son étude, Naproux a caractérisé un très grand nombre de mortiers et bétons contenant diverses sortes de cendres fines, voire très fines. Ces cendres fines sont du même type (micronisées), et pour l'une d'entre elles de la même origine, que la cendre  $cv_a$  étudiée dans la présente étude et s'inscrivent dans le cadre de la valorisation des cendres de centrales thermiques que s'efforcent de mener Electricité de France et Charbonnages de France. Cette valorisation passe, dans ce cas, par une augmentation de la finesse du produit proposé. L'étude faite par Naproux est l'une des premières effectuées sur ce type de cendres (voir aussi

[CARLES-GIBERGUES 1961, MORA ET AL. 1991]) et concerne différents types de mélange : des mortiers (M), des bétons ordinaires (BO), à hautes performances (BHP), et à très hautes performances (BTHP). Etant donné la spécificité des cendres étudiées et la richesse des résultats expérimentaux sur mortier, on a choisi d'inclure ces derniers dans la base de données expérimentales retenues pour calibrer le modèle de résistance en compression.

Le sable utilisé dans les mortiers est un sable siliceux roulé. Les bétons ordinaires sont réalisés avec des granulats roulés de Garonne, de nature siliceuse et de taille maximale 20 mm. Les BHP utilisent un sable siliceux alluvionnaire et des gravillons dolomitiques concassés de taille maximale 20 mm. Les BTHP sont confectionnés avec du sable normal AFNOR de Port la Nouvelle et des gravillons calcaires de Millau concassés de taille maximale 12 mm.

Un ciment CPA-CEM I 42,5 sert pour les mortiers et les bétons ordinaires alors que les BHP et BTHP sont à base de CPA-CEM I 52,5.

Naproux a utilisé quatre types de cendres : des cendres brutes (CB), des cendres fines, broyées (B8, B12 et B24) ou sélectionnées (obtenues par sélection granulaire, rendement de 30 % environ : F6, F11, F22, F45 et F65) et des cendres dites "grossières", complémentaires de certaines des sélectionnées (G11, G22, G45 et G65). Dans la dénomination des cendres fines, le nombre suivant la lettre indique que 90 % des cendres ont une taille en  $\mu\text{m}$  inférieure à ce nombre. Les cendres proviennent de deux centrales thermiques : Albi (pour les BTHP) ou Cordemais (pour les autres mélanges). La fumée de silice est densifiée.

Le superplastifiant utilisé pour les mortiers et les BHP est un polycondensat de mélamine sulfonée formaldéhyde. Celui entrant dans la composition des BTHP est du même type.

Les résistances des mortiers sont mesurées sur des moitiés de prismes 4x4x16 cm, celles des bétons ordinaires et des BHP sur des cylindres 11x22 cm et celles des BTHP sur des moitiés de prismes 7x7x28 cm.

## 2.2 Calibrage

La première étape du calibrage a consisté à déterminer, en minimisant la somme des écarts en valeur absolue entre résistances expérimentales et prévisions du modèle, :

- les valeurs de  $K_g$  pour chaque couple ciment-granat<sup>1</sup> sur la base de résistances en compression à 28 jours ( $b=0$ ) de bétons témoins (sans pouzzolane),
- puis les valeurs  $b(t)$ , pour chaque ciment à différentes échéances, en utilisant les résistances en compression de bétons sans pouzzolane.

En "inversant" le modèle dans l'équation IV.6, on a ensuite, à partir des résistances des bétons avec pouzzolane, calculé  $\phi$  qu'on a exprimé en fonction du rapport  $e/c$ , à rapport  $z/c$  et à temps fixés, puis en fonction du rapport  $z/c$  pour un temps donné. Ces opérations ont permis de constater :

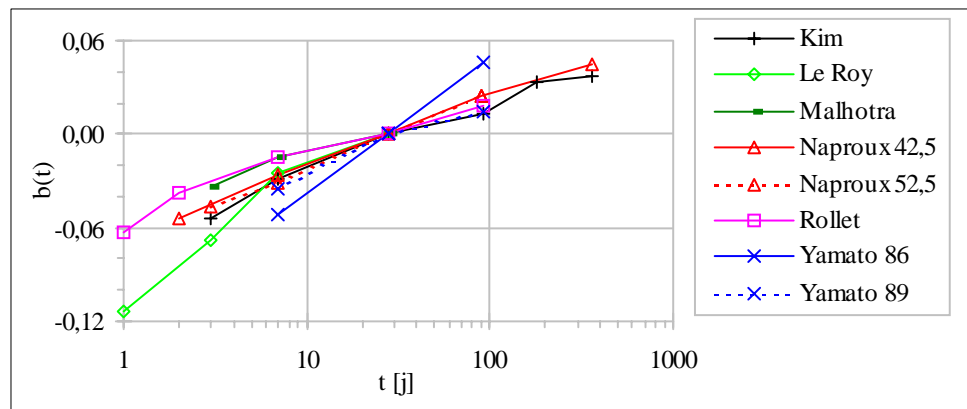
- que, pour l'ensemble des ciments des bétons retenus, la forme de  $b(t)$  est à peu près linéaire en logarithme du temps pour des échéances excédant 7 jours (voir figure IV.1), mais qu'en deçà, la courbe a tendance à s'incurver vers le bas ; de Larrard avait déjà constaté que la forme logarithmique qu'il a utilisée avait tendance à surestimer les résistances aux jeunes âges [DE LARRARD 1995],
- que l'influence de la variable  $e/c$  sur la valeur de  $\phi$  – à  $t$  et  $z/c$  fixés et pour des valeurs de  $e/c$  variant cette fois-ci entre 0,28 et 0,86 – est faible : on observe sur la figure IV.2 une très légère concavité des courbes,

<sup>1</sup>La résistance  $R_{c28}$  du ciment étant, le plus souvent, inconnue, on a calé le produit  $K_g \cdot R_{c28}$ .

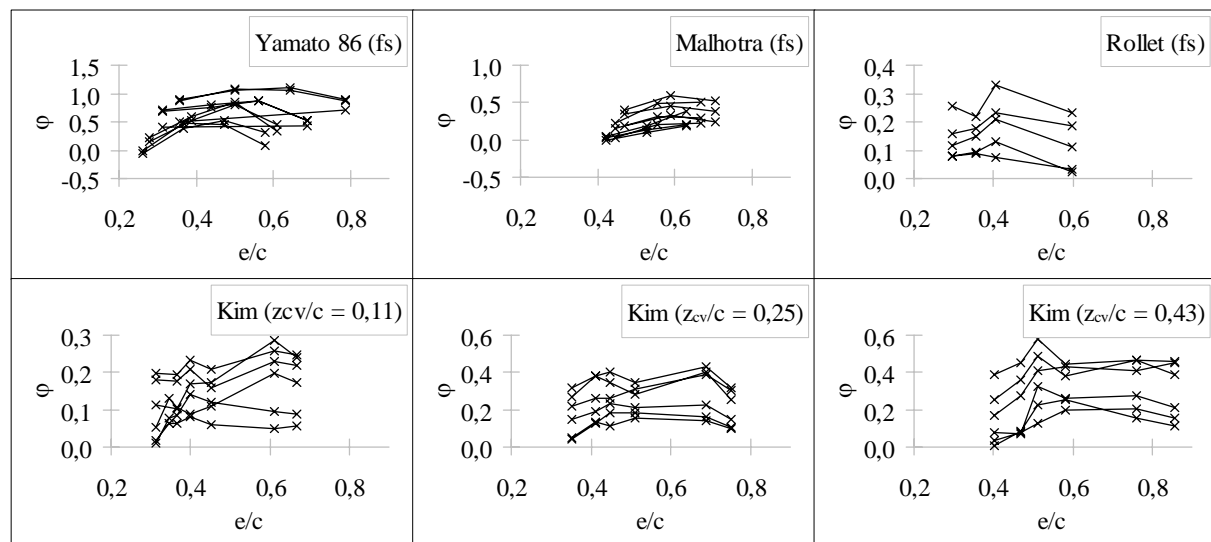
- que la valeur de la constante  $\varphi_0 = 0,4$  est largement sous-estimée, la valeur de  $\varphi$  atteignant – voire dépassant – 1,0 pour certaines fumées de silice (voir figure IV.3),
- que la forme comprenant une fonction exponentielle proposée à l'origine par de Larrard pour  $\varphi$  reste raisonnable sur cet ensemble élargi de données.

On a donc décidé :

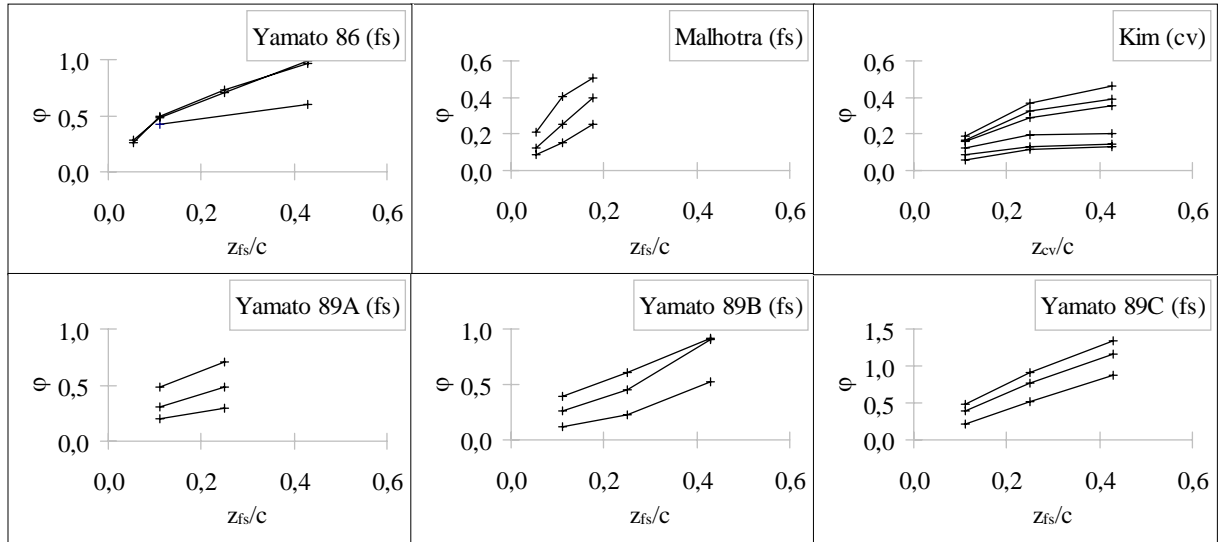
- de ne pas figer la forme de l'évolution de  $b(t)$ , et de caler, pour un ciment donné, une valeur de  $b$  par échéance  $t$ ,
- de ne pas modifier la forme de  $\varphi$  en exponentielle de la seule variable  $z/c$  (pas d'influence de  $e/c$ ),
- de modifier la valeur de  $\varphi_0$  en l'optimisant sur l'ensemble des données expérimentales retenues.



**Figure IV.1.** Evolution de  $b(t)$  pour les différents ciments



**Figure IV.2.** Evolution de  $\varphi$  en fonction de  $e/c$  pour diverses sources : chaque courbe correspond à un couple ( $t$  ;  $z/c$ ) donné.



**Figure IV.3.** Evolution de  $\phi$  en fonction de  $z/c$  (moyenne des valeurs correspondant à des  $e/c$  différents, chaque courbe correspond à une échéance donnée)

Pour prendre en compte une participation conjointe d'une fumée de silice et d'une cendre volante à la résistance en compression du béton, on a proposé la forme étendue suivante, dans laquelle on ajoute naturellement les quantités de fumée de silice et de cendre pondérées par leurs coefficients d'activité respectifs :

$$\phi = \phi_0 \cdot \left\{ 1 - \exp \left[ -k_{fs}(t) \cdot \frac{z_{fs}}{c} - k_{cv}(t) \cdot \frac{z_{cv}}{c} \right] \right\} \quad (IV.10)$$

La seconde étape du calibrage a consisté à caler simultanément la valeur de  $\phi_0$  et l'ensemble des valeurs des  $k_z(t)$  pour les différentes additions et à toutes les échéances concernées.

Il est légitime de penser qu'une pouzzolane puisse se comporter différemment selon l'environnement dans lequel elle se trouve (nature du ciment, étendue du squelette, ...). Dans le cas des données de Naproux, les cendres sont utilisées dans différents types de mélange (mortiers, bétons ordinaires, à hautes et très hautes performances) et peuvent donc avoir des coefficients  $k_{cv}(t)$  différents dans chaque mélange. Toutefois, chacune des cendres n'est utilisée que dans une seule formule pour chacun des quatre type de mélanges. Le calage des  $k_{cv}(t)$  reviendrait, dans ce cas, à un calcul direct qui reporterait sur ces paramètres l'ensemble des dispersions (expérimentales et liées aux imperfections du modèle) de la démarche. On a donc décidé d'attribuer à chacune des cendres un jeu de paramètres  $k_{cv}(t)$  commun aux quatre types de mélange, prenant ainsi le risque de masquer des différences de comportement de la cendre entre le mortier et les différents types de bétons, ou entre des mélanges faits avec différents ciments.

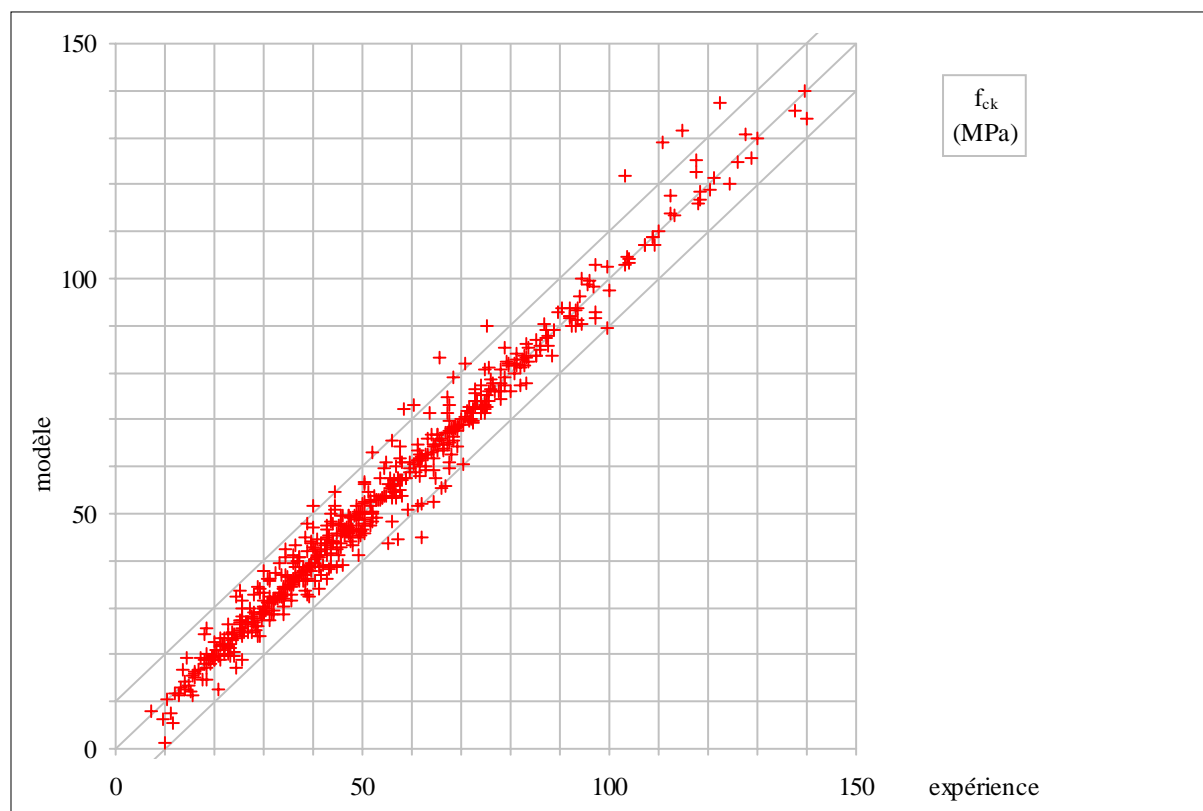


### 3. RESULTATS ET DISCUSSION

Le calibrage a donné la valeur  $\varphi_0 = 1,1$ . On évoque maintenant la précision de cette nouvelle version du modèle avant d'analyser les valeurs des coefficients d'activité des pouzzolanes obtenus à l'issue du calibrage.

#### 3.1 Précision du modèle

Les 552 résistances expérimentales et les prévisions correspondantes du modèle sur les 142 formules sont fournies en annexe N. On peut comparer ces résultats entre eux sur la figure IV.4.



**Figure IV.4.** Comparaison des résistances données par le modèle avec les résultats<sup>2</sup>

L'analyse des écarts entre modèle et expérience est donnée dans le tableau IV.1 : sur l'ensemble des résultats, l'écart moyen, en valeur absolue, entre modèle et expérience vaut 2,6 MPa (témoins : 2,3 ; fumées de silice : 3,4 ; cendres : 2,2 ; mixtes : 4,1). Par ailleurs, le modèle a une légère tendance à surestimer la réalité : 0,1 MPa en moyenne (témoins : -0,2 ; fumées de silice : 0,2 ; cendres : 0,1 ; mixtes : 2,2).

<sup>2</sup> Pour faciliter la lecture, on a représenté le fuseau à  $\pm 10$  MPa.

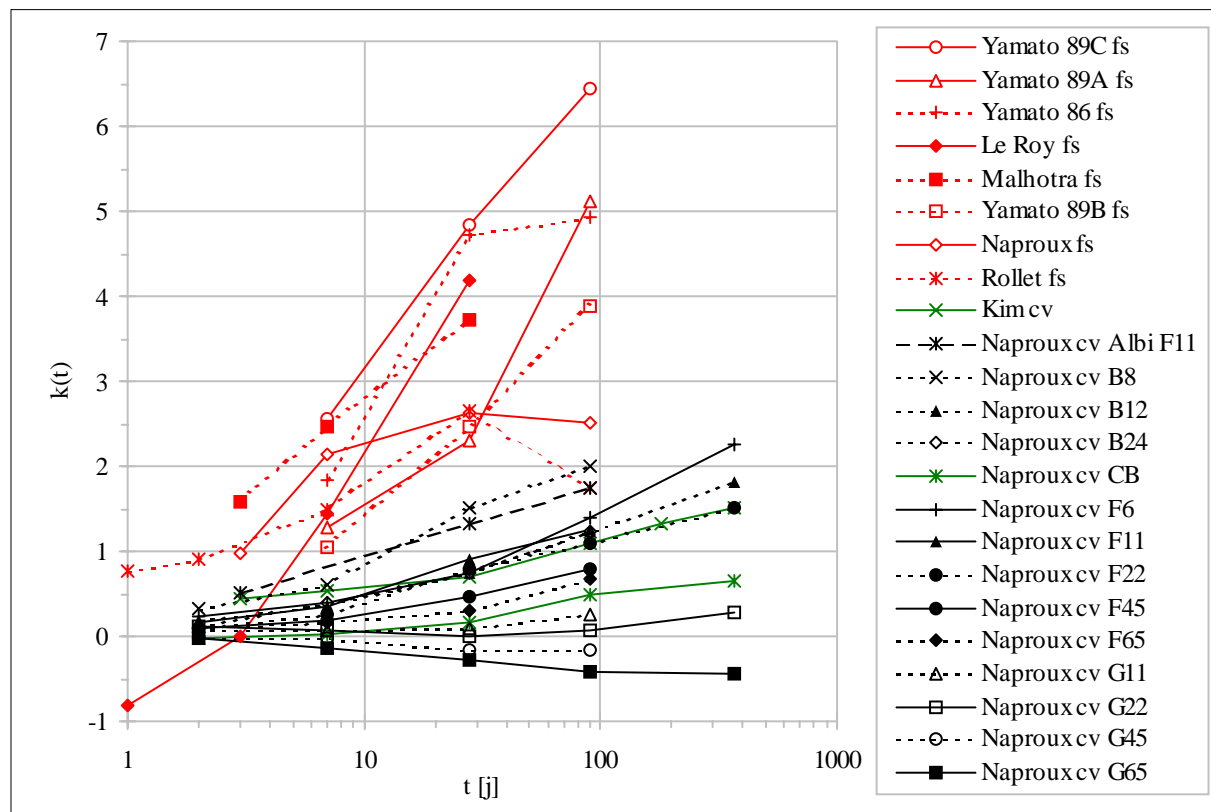
**Tableau IV.1.** Analyse des écarts  $\delta$  entre expérience et modèle :  $\varepsilon = f_{ck, \text{modèle}} - f_{ck, \text{expérience}}$   
(entre parenthèses sont indiquées les caractéristiques des écarts relatifs  $= \varepsilon / f_{ck, \text{expérience}}$ )

	Bétons				
	témoins	fumées de silice	cendres volantes	mixtes	TOUS
nombre de résultats	117	158	262	15	<b>552</b>
précision du modèle : $ \varepsilon _{\text{moyen}}$ (MPa)	2,3 (7 %)	3,4 (7 %)	2,2 (5 %)	4,1 (4 %)	<b>2,6 (6 %)</b>
centrage du modèle : $\varepsilon_{\text{moyen}}$ (MPa)	-0,2	0,2	0,1	2,2	<b>0,1</b>

Le centrage moyen sur les bétons mixtes (2,2 MPa) s'explique : on a ici des résistances élevées, et les essais sont pratiqués sur prismes ; or ces derniers donnent, au delà de 100 MPa, des résultats plus faibles que sur cylindre<sup>3</sup> et plus dispersés qu'à des niveaux de résistance plus courants [DE LARRARD ET AL. 1994a]. Enfin, on se situe à la frontière de la plage d'utilisation du modèle dont on avait fixé la limite à 100 MPa environ.

### 3.2 Analyse des coefficients d'activité

La figure IV.5 montre l'évolution dans le temps des coefficients d'activité  $k_{cv}(t)$  et  $k_{fs}(t)$  des différentes pouzzolanes. Les valeurs de ces coefficients sont données en annexe N.



**Figure IV.5.** Evolution des  $k_{cv}(t)$  et  $k_{fs}(t)$  des différentes pouzzolanes

<sup>3</sup> Le ciment utilisé dans les bétons mixtes (BTHP de Naproux) est le même que celui utilisé dans les BHP de Naproux. Les valeurs de  $b(t)$  de ce ciment ont donc été calé sur les deux jeux de données. Or les résistances des BHP ont été mesurées sur cylindres alors que celles des BTHP l'ont été sur prismes.

Pour ne pas surcharger la figure précédente, on a indiqué dans le tableau IV. les valeurs à 28 jours des coefficients d'activité des additions utilisées dans l'étude expérimentale des présents travaux.

**Tableau IV.2.** Valeurs des  $k_a(28)$  des additions utilisées avec le ciment  $c_a$  dans l'étude expérimentale, avec leurs incertitudes respectives

a	$k_a(28)$	$\delta k_a$	
fs <sub>a</sub>	2,8	0,6	23 %
fs <sub>b</sub>	2,2	0,5	24 %
fs <sub>c</sub>	2,6	0,6	23 %
fs <sub>d</sub>	1,8	0,5	26 %
cv <sub>a</sub>	1,9	0,4	21 %
cv <sub>b</sub>	0,8	0,2	27 %
cv <sub>c</sub>	0,5	0,2	37 %
cv <sub>d</sub>	0,6	0,2	31 %
cv <sub>e</sub>	1,4	0,3	22 %
fc	0,9	0,2	26 %

D'une façon générale, en ce qui concerne les fumées de silice, leur contribution à la résistance des bétons est significative dès les premiers jours. Pour la plupart d'entre elles, le coefficient d'activité  $k_{fs}(t)$  dépasse la valeur 1 à 3 jours<sup>4</sup>. A 28 jours, on se situe entre 2,5 et 4,5.

On constate, par ailleurs, que ces coefficients d'activité varient légèrement d'un produit à l'autre. Les fumées de silice de Naproux et de Rollet et al. se distinguent des autres par une activité plus faible sur le long terme. Cela peut provenir du caractère densifié des fumées de silice utilisées : les grains de silice étant moins dispersés au malaxage, leur aptitude à réagir avec la chaux s'en retrouve réduite à terme en comparaison avec les autres fumées de silice.

Certaines des cendres volantes, comme les fumées de silice, contribuent assez tôt à la résistance du béton. On a vu<sup>5</sup> que les fines contenant de la silice servent de sites de nucléation et de germination des hydrates du ciment. Ce qu'on pourrait interpréter comme une participation chimique des cendres est, plus probablement, une accélération des réactions d'hydratation du ciment. Cette participation est d'autant meilleure que la cendre est plus fine. Par la suite, la réaction pouzzolanique prend le relais. Les coefficients d'activité restent cependant à des niveaux bien inférieurs à ceux des fumées de silice : ils ne dépassent pas 0,5 à 3 jours et 1,5 à 28 jours. Les cendres les plus grossières (G45 et G65 de Naproux) sont même, dès les premiers jours, pénalisantes (coefficient d'activité négatif), cette tendance allant en s'aggravant par la suite. Ces cendres peuvent se présenter sous forme de sphères creuses, et donc constituer un supplément de porosité de la pâte de ciment durcie.

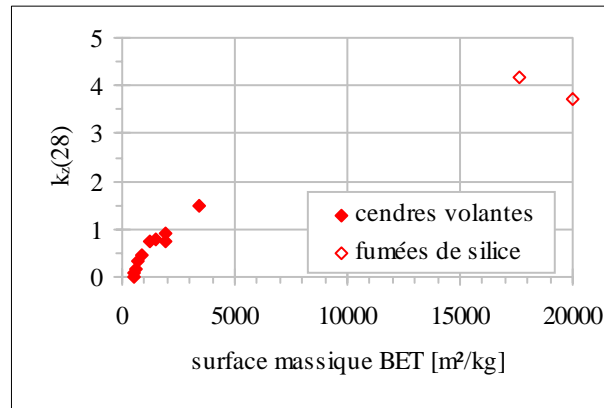
Les valeurs des  $k_a(28)$  des additions utilisées dans la présente étude s'inscrivent à peu près dans les fourchettes. Les fumées de silice ont des valeurs plutôt basses en comparaison des données précédentes. Les cendres volantes sont dans la moyenne, la cendre fine d'Albi (cv<sub>a</sub>) et la cendre de Blenod (cv<sub>e</sub>) étant particulièrement actives. Toutefois, ces valeurs de  $k_a$  ont été déterminées pour chacune d'entre elles sur un unique résultat de résistance et l'incertitude sur ces valeurs est de 25 % environ<sup>6</sup>.

<sup>4</sup> Cela signifie que, pour les faibles valeurs de  $z/c$ , 1 gramme de pouzzolane participe autant à la résistance du béton que  $\phi_0 (= 1,1)$  gramme de ciment.

<sup>5</sup> Voir chapitre I § 1.3.3.

<sup>6</sup> Voir calcul d'incertitude au chapitre II § 3.7.

Sur la figure IV.6, on montre le coefficient d'activité à 28 jours de cendres fines et de fumées de silice en fonction de leur surface spécifique B.E.T.<sup>7</sup>. Ces données sont extraites de la littérature.



**Figure IV.6.** Coefficient d'activité à 28 jours  $k_z(28)$  de différentes cendres fines de Naproux et de deux fumées de silice en fonction de la surface B.E.T.

Les coefficients d'activité des fumées de silice s'inscrivent grosso modo dans la lignée du nuage des coefficients d'activité des cendres. Il semblerait que la finesse d'une pouzzolane soit un paramètre particulièrement influent en ce qui concerne la participation de cette dernière à la résistance du béton, et ce presque indépendamment de la nature de la pouzzolane (fumée de silice ou cendre). Ce résultat curieux (les cendres volantes ne contiennent qu'environ 40 % de silice à l'origine des hydrates « solides », les C-S-H) est cependant à considérer avec précaution du fait de l'espace important qui sépare, sur la figure précédente, les points des cendres de ceux des fumées de silice.

### 3.3 Comparaison des participations des pouzzolanes à la résistance en compression et à l'exothermie des bétons

Même si l'on a vu que le coefficient d'activité d'une pouzzolane n'est plus nécessaire pour connaître sa chaleur massique de réaction, on peut néanmoins comparer entre eux les modes de participation des pouzzolanes à la résistance en compression et à l'exothermie des bétons. Pour cela, on a choisi de se placer à une échéance de 28 jours et à des teneurs faibles en pouzzolane, pour lesquelles on peut écrire :

$$\varphi \approx (\varphi_0 \cdot k_z) \cdot z / c = K_{fc} \cdot z / c \quad (\text{IV.11})$$

Dans le cas de l'exothermie des bétons, on a :

$$Q = Q_c + Q_z = c \cdot \alpha_c \cdot q_c + z \cdot \alpha_z \cdot q_z \quad (\text{IV.12})$$

<sup>7</sup> Pour certaines des cendres, on ne possédait que la valeur de la surface spécifique « Blaine ». La surface spécifique « B.E.T. » a donc été calculée après avoir établi une corrélation quadratique entre ces deux grandeurs sur cinq valeurs :  $\text{B.E.T.} = 0,00594 \cdot \text{Blaine}^2 + 2,18 \cdot \text{Blaine} + 717$  (coefficient de corrélation  $R^2 = 0,988$  ; B.E.T. et Blaine en  $\text{m}^2/\text{kg}$ )

En posant :

$$\psi = \frac{z}{c} \cdot \frac{\alpha_z}{\alpha_c} \cdot \frac{q_z}{q_c} \quad (\text{IV.13})$$

On peut écrire l'équation IV.12 sous la forme :

$$Q = c \cdot (1 + \psi) \cdot \alpha_c \cdot q_c \quad (\text{IV.14})$$

A 28 jours, et pour une cure thermique à 20 °C, le degré d'activité pouzzolanique vaut environ 0,7 pour une fumée de silice et 0,45 dans le cas d'une cendre (voir figure III.61). En prenant une valeur moyenne de 0,7 pour le degré d'hydratation du ciment, on peut alors exprimer  $\psi$  sous la forme :

$$\psi = \left( \frac{\alpha_z \cdot q_z}{0,7 \cdot q_c} \right) \cdot z / c = K_Q \cdot z / c \quad (\text{IV.15})$$

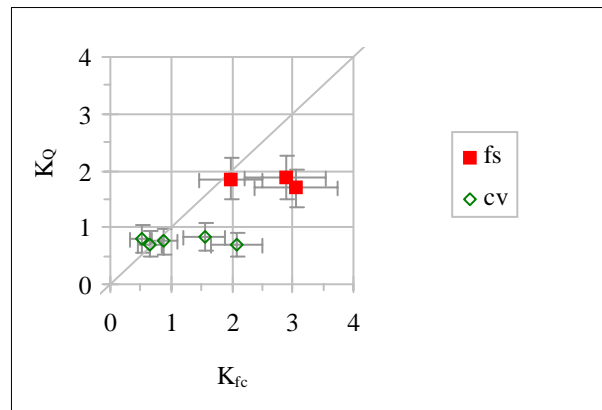
Dans les deux cas, exothermie ou résistance, une quantité « z » de pouzzolane participe donc comme une quantité équivalente  $c_{\text{eq}} = K \cdot z$  de ciment. Dans le tableau IV.3, on compare les valeurs de K intervenant dans les calculs de la résistance et de l'exothermie. Pour les résistances, on a pris des valeurs moyennes ( $k_{fs} = 3,5$  ;  $k_{cv} = 0,5$ ). Pour l'exothermie, on a pris une valeur moyenne de chaleur massique d'hydratation du ciment ( $q_c = 480$  J/g) et les valeurs de chaleurs massiques de réaction des pouzzolanes déterminées au chapitre III ( $q_{fs} = 860$  J/g ;  $q_{cv} = 560$  J/g).

**Tableau IV.3.** Valeurs de K (participation d'une pouzzolane à la résistance ou à l'exothermie)

	résistance	exothermie
	$K_{fc}$	$K_Q$
fumée de silice	3,9	1,8
cendre volante	0,6	0,8

Pour une fumée de silice, le fait que  $K_{fc}$  est plus grand  $K_Q$  montre que le rapport des participations de la pouzzolane et du ciment à la résistance du béton est supérieur au rapport de leurs participations à l'exothermie. Dans le cas des cendres, ce classement s'inverse. Pour un joule de chaleur produit par la réaction pouzzolanique, les hydrates formés sont beaucoup plus efficaces mécaniquement dans le cas d'une fumée de silice que dans celui d'une cendre volante silico-alumineuse. Il est vrai que pour cette dernière, les hydrates formés ne sont pas uniquement des C–S–H mais également des C–A–H qui participent peu à la résistance.

Sur la figure IV.7, on a comparé les valeurs de  $K_{fc}$  et  $K_Q$  pour les pouzzolanes testées dans les présents travaux (à l'exception de la fumée de silice  $fs_b$ ). On constate de nouveau, mais sous une forme différente, que, dans un ensemble de pouzzolanes d'un même type, il y a peu de différences d'un point de vue thermique et, par contre, des écarts marqués en ce qui concerne la participation à la résistance.



**Figure IV.7.** Comparaison des valeurs  $K_{fc}$  et  $K_Q$  des pouzzolanes utilisées dans l'étude expérimentale

#### 4. CONCLUSIONS

Le modèle retenu, qui avait déjà fait ses preuves sur des bétons contenant différentes sortes de fumée de silice et un type de cendre volante, a été ici calibré de nouveau sur un ensemble de 142 formulations dont la plupart contiennent des fumées de silice et/ou des cendres volantes. Ces formulations concernent des bétons mais également des mortiers. La précision moyenne du modèle, sur 552 résultats de résistance en compression, est de 2,6 MPa.

La participation d'une pouzzolane à la résistance du béton est caractérisée, à chaque âge, par un coefficient unique : le coefficient d'activité  $k_z(t)$ . Ce dernier ne dépendrait pas significativement du ciment utilisé dans le cas des fumées de silice [DE LARRARD ET AL. 1990]. Par contre, la question reste ouverte pour les bétons aux cendres volantes.

La contribution des fumées de silice à la résistance du béton est naturellement plus élevée que celle des cendres volantes et varie légèrement d'une fumée de silice à l'autre. C'est également le cas pour les cendres volantes qui sont d'autant plus efficaces qu'elles sont plus fines. Comme ordre de grandeur, on peut retenir que le coefficient d'activité à 28 jours d'une fumée de silice est en moyenne de 3,5 alors que celui d'une cendre volante brute n'est que de 0,5 à la même échéance.

Le coefficient d'activité des pouzzolanes toutes natures confondues (fumée de silice ou cendre volante silico-alumineuse) semble dépendre dans une large mesure de leur surface spécifique. Ce résultat reste cependant à confirmer.

Le modèle est bien adapté pour prévoir les résistances de bétons de structure à partir d'un jour d'âge, dans la gamme [10, 100 MPa]. Pour des résistances plus élevées, il serait nécessaire de tenir compte d'un plafonnement éventuel sur les résistances dû au granulat.



## CONCLUSION GENERALE

<b>1. Résultats de l'étude</b>	<b>187</b>
1.1 Remarques relatives à la métrologie	187
1.2 Informations sur la physico-chimie de l'hydratation des bétons	188
1.3 Apports à l'ingénierie du matériau béton et des structures	189
<b>2. Perspectives</b>	<b>189</b>





Quel bilan peut-on établir à l'issue de ces travaux ?

Le premier objectif de cette étude était d'établir une relation entre le dégagement de chaleur qui accompagne les différentes réactions d'hydratation des liants du béton et la composition de ce dernier. La quantification de la participation des pouzzolanes à la résistance en compression du béton constituait le second objectif. Deux modèles sont donc finalement proposés.

L'essentiel de ces travaux a consisté à construire le premier de ces modèles, qui permet d'exprimer l'élévation de température d'un béton dans n'importe quelles conditions d'isolation dès lors que les échanges de chaleur avec son environnement sont connus. On peut donc obtenir en particulier la courbe d'élévation de température en conditions adiabatiques. Ce modèle couvre le champs des bétons de pouzzolanes (fumée de silice ou cendre volante silico-alumineuse). La prévision de la résistance d'un béton pouvant contenir une pouzzolane, voire plusieurs, est l'objet du second modèle, la contribution de cette étude à la construction de ce dernier étant plus que modeste, puisqu'elle se contente de reprendre une forme existante en en proposant une légère amélioration<sup>142</sup>.

Pour construire ces modèles, on a d'abord constitué une base de données expérimentales. Les expériences menées pour compléter les résultats déjà disponibles dans la littérature ont été l'occasion d'utiliser différentes techniques calorimétriques ou d'analyses chimiques et physiques. La précision de ces techniques a alors été évoquée. L'analyse de l'ensemble des résultats expérimentaux recueillis a ensuite permis d'obtenir diverses informations sur la physico-chimie de l'« hydratation du béton », pour finalement conduire à la construction des modèles. Dans cette dernière étape, un certain nombre d'hypothèses ont été formulées, qui restent à confirmer.

## 1. RESULTATS DE L'ETUDE

### 1.1 Remarques relatives à la métrologie

L'analyse des résultats expérimentaux de cette étude a permis de tirer quelques conclusions quant aux incertitudes liées aux différentes techniques utilisées, et a conduit à constater des différences systématiques dans la mesure d'une même grandeur par différentes techniques.

Les incertitudes de mesures se sont révélées particulièrement élevées lorsqu'on s'est intéressé au suivi de l'hydratation (mesure des degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique) : on atteint en moyenne 15 à 20 % d'incertitude relative, cette valeur pouvant monter à 60 %. Le niveau de ces valeurs montre l'intérêt d'en effectuer le calcul pour limiter les erreurs d'interprétation.

Quant à la comparaison des techniques, on a mis en évidence un écart systématique entre les résultats de RMN et de DRX dans la mesure du degré d'hydratation du ciment. De la même façon, mais pour le degré d'activité pouzzolanique cette fois, on a constaté une différence entre les résultats de RMN et ceux d'analyses chimiques et thermiques. Il serait intéressant de pousser plus loin cette analyse.

<sup>142</sup> La quasi intégralité de cette partie des présents travaux a fait l'objet d'un article [WALLER ET AL. 1997].

## 1.2 Informations sur la physico-chimie de l'hydratation des bétons

Dans le cadre de cette étude, on a constaté que, pour le ciment  $c_a$ , le calcul de la chaleur massique d'hydratation du ciment, effectué en sommant les chaleurs massiques d'hydratation des phases pondérées par les teneurs du ciment en ces dernières (composition en phases de Bogue), donnait un résultat sous-estimant la valeur mesurée expérimentalement. Dans le cas du ciment  $c_b$ , par contre, la bonne qualité des prévisions du modèle d'élévation de température tend à laisser penser que l'estimation est proche de la valeur vraie.

La surprise est venue des chaleurs massiques de réaction des pouzzolanes dont l'ordre de grandeur s'est avéré supérieur à celui d'une chaleur d'hydratation moyenne de ciment. En outre, pour un type de pouzzolane donné, on a vu qu'il était raisonnable de considérer une valeur constante de chaleur de réaction :

- 560 J/g pour une cendre volante silico-alumineuse,
- 860 J/g pour une fumée de silice.

Sur le sujet de l'amplitude des réactions d'hydratation, on a d'abord pu confirmer que la valeur finale  $\alpha_c(\infty)$  du degré d'hydratation du ciment augmente avec le rapport  $e/c$ . On a également confirmé, pour un même rapport  $e/c$ , la diminution de cette valeur dans des bétons de pouzzolane (fumée de silice ou cendre volante), cette diminution étant d'autant plus importante que le rapport  $z/c$  est plus grand. On n'a cependant pas pu mesurer avec précision l'ampleur de ces écarts.

En ce qui concerne l'ampleur des réactions pouzzolaniques, il est difficile de tirer des conclusions définitives des résultats obtenus compte tenu des incertitudes sur ces derniers. Il semblerait toutefois que dans les bétons de fumée de silice de fort rapport  $z_{fs}/c$  ( $\geq 0,30$ ), la valeur finale  $\alpha_z(\infty)$  soit sous-estimée par le modèle proposé.

Quant à la cinétique, l'énergie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment  $c_a$  semble diminuer avec la température. Par ailleurs, au sujet de la cinétique de ce ciment en conditions isothermes, on a mis en évidence que la fonction normalisée  $\tilde{A}(\xi)/\tilde{A}_{\max}$  était pratiquement identique pour l'ensemble des bétons contenant le ciment  $c_a$  sans pouzzolane, seule variant la valeur de  $\tilde{A}_{\max}$ . L'influence de la valeur du rapport  $e/c$  sur cette dernière est convenablement modélisée, pour les formules testées, par une loi en puissance.  $\tilde{A}_{\max}$  évolue également lorsque le squelette change : on a observé un effet accélérateur des fines (du sable ou d'ajout), la vitesse augmentant également lorsque le rapport [volume de pâte/surface des grains du squelette] diminue.

Comme pour la chaleur de réaction, la cinétique des réactions pouzzolaniques s'est montrée significativement différente de celle de l'hydratation du ciment, les énergies d'activation mesurées pour la fumée de silice  $fs_a$  et pour la cendre  $cv_a$  étant nettement supérieures à celle du ciment : 95 kJ/mol pour la fumée de silice et 100 kJ/mol pour la cendre contre 45 kJ/mol environ pour un ciment<sup>143</sup>. L'alcalinité de la solution interstitielle a montré peu d'influence sur la cinétique de réaction de la fumée de silice  $fs_a$ , ce qui pourrait signifier que la cinétique est contrôlée plutôt par la diffusion que par les vitesses de dissolution et de précipitation. Enfin, on a montré qu'on pouvait considérer une fonction  $\tilde{A}(\xi)$  unique pour un type de pouzzolane donné, la cinétique étant plus rapide pour les fumées de silice que pour les cendres.

Pour clore la partie thermique, on a reconstruit la cinétique d'hydratation de bétons mixtes à partir des cinétiques des réactions d'hydratation du ciment et des réactions pouzzolaniques. A noter que, dans le béton, ces deux familles de réactions sont concomitantes et peuvent

---

<sup>143</sup> Cela se traduit par une accélération des réactions entre 20 °C et 60 °C dix fois plus grande pour les réactions pouzzolaniques que pour les réactions d'hydratation.

différer des précédentes caractérisées séparément. Toutefois, l'approche choisie a donné satisfaction.

Le dernier point est relatif à la résistance. Contrairement à ce qu'on a vu pour la chaleur de réaction, l'activité mécanique d'une pouzzolane n'est pas constante pour un type donné de pouzzolane (fumée de silice ou cendre).

Ces résultats, ainsi que quelques analyses complémentaires sortant du cadre strict de ces travaux, ont été exploités dans deux publications [DRON ET WALLER 1997, BENTZ ET AL. 1998].

### **1.3 Apports à l'ingénierie du matériau béton et des structures**

En s'inscrivant dans le cadre de la modélisation des comportements thermiques et mécaniques du béton, cette étude voulait tenter d'apporter sa contribution à l'amélioration des méthodes de formulation des bétons : mieux prévoir pour mieux maîtriser. Cette démarche est d'ailleurs celle qui a conduit à l'élaboration au LCPC du logiciel BETONLAB-PRO à laquelle ces travaux participent.

Les modèles proposés permettent effectivement de rendre un peu plus pertinente l'étape de formulation en y intégrant la dimension thermique : si l'on dispose d'un tiers modèle permettant de prévoir l'affaissement d'un béton au cône d'Abrams, on peut comparer l'élévation finale de température en conditions adiabatiques<sup>144</sup> de différents bétons (de teneurs différentes en fumée de silice par exemple) ayant mêmes maniabilité et résistance en compression à 28 jours [WALLER ET AL. 1996]. La couverture, par le modèle d'élévation de température, du champ des bétons de pouzzolane constitue un aspect relativement innovant.

La modélisation de la cinétique permet d'augmenter encore la pertinence de la formulation puisqu'elle autorise à comparer, pour différentes formules, l'élévation de température réelle à chaque instant (et non plus simplement à une échéance « finale ») d'une structure d'épaisseur quelconque (massive ou non). Il suffit pour cela de modéliser cette structure, par exemple à l'aide d'un logiciel aux éléments finis, et de prendre en compte non plus un unique degré d'avancement mais deux<sup>145</sup> : le premier pour les réactions d'hydratation du ciment, le second pour les réactions pouzzolaniques. La cinétique d'hydratation du ciment se déduit des résultats de l'essai calorimétrique normalisé de la bouteille de Langavant, celle de la pouzzolane ne dépendant que du type de pouzzolane (fumée de silice ou cendre). On notera que l'avancement de l'hydratation est suivi non plus par un unique degré d'avancement mais par deux, celui des réactions d'hydratation du ciment et celui de la réaction pouzzolanique, voire trois lorsqu'on considère un béton contenant les deux types de pouzzolane : fumée de silice et cendre volante. Par ailleurs, le modèle permet de tenir compte de l'effet accélérateur de la (des) pouzzolane(s) sur la cinétique d'hydratation du ciment.

## **2. PERSPECTIVES**

Conclure ces travaux ne signifie pas pour autant tourner la page sur ce sujet. L'intérêt des résultats obtenus ne saurait, en effet, faire oublier la nécessité de confirmer plusieurs d'entre

<sup>144</sup> On rappelle que cette élévation finale de température est, pour les ouvrages massifs, un bon indicateur du risque de fissuration d'origine thermique.

<sup>145</sup> On a même proposé d'étendre le modèle à un béton contenant à la fois fumée de silice et cendre, ce qui conduit à considérer trois degrés d'avancement.

eux. Il reste en outre à intégrer ces résultats à différents logiciels de formulation ou de calcul aux éléments finis.

La température du béton frais est un paramètre que l'on n'a pas pris en compte dans l'étude. Or on sait qu'un béton qui subit au jeune âge une cure à haute température a une résistance qui, à terme, se retrouve inférieure à celle d'un béton curé à température ambiante. Ceci pourrait être lié, entre autre, à une diminution du degré d'hydratation final du ciment. Cette hypothèse reste à confirmer. Il serait dans ce cas nécessaire d'adapter les modèles prédisant la valeur finale du degré d'hydratation du ciment en intégrant cet effet de l'histoire des températures.

Toujours en ce qui concerne l'étude de la valeur final du degré final d'hydratation du ciment, on a fait le choix au début de cette étude de se concentrer sur l'influence du rapport e/c. Il serait intéressant de quantifier l'influence d'un autre paramètre, la finesse du ciment, qu'on peut mettre en seconde position dans la liste des paramètres influant sur cet aspect de la question.

L'effet retardateur du superplastifiant est un autre paramètre non intégré dans le modèle proposé d'élévation de température. Cet effet a été étudié sur le couple constitué du superplastifiant utilisé et du ciment  $c_a$  de l'étude mais n'a pas fait l'objet d'une modélisation. La raison en est qu'un retard n'a, a priori, que peu de conséquence sur l'ampleur ou sur la cinétique de l'élévation de température. D'autre part, on ne disposait que d'un faible nombre de couples ciment-adjuvant. La généralisation à d'autres couples permettrait d'intégrer au modèle ce retard de prise qui, s'il ne porte pas à conséquence sur le plan thermique, a un coût en heures sur le planning d'un chantier.

Enfin, en ce qui concerne la cinétique cette fois, il serait souhaitable de confirmer la forme de la loi de variation du facteur d'affinité des courbes  $\tilde{A}(\xi)$  du ciment en fonction du rapport e/c.

Pour passer du domaine de la recherche à celui des applications industrielles, il serait envisageable d'intégrer le modèle d'élévation de température au module TEXO du logiciel CESAR-LCPC, sachant que les modèle d'amplitude finale de l'exothermie sera très certainement implémenté dans le logiciel BETONLAB-PRO d'aide à la formulation du béton, en cours d'élaboration au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



- ACI Committee 226 (1987a) Silica fume in concrete, *ACI Materials Journal*, 84:2
- ACI Committee 226 (1987b) Use of fly ash in concrete, *ACI Materials Journal*, 84:5 381-409
- Acker P (1988) Comportement mécanique du béton : apports de l'approche physico-chimique, Rapport de Recherche LPC n° 152
- Acker P (1992) Retraits et fissurations du béton, Documents Scientifiques et Techniques A.F.P.C.
- AFNOR (1988) Mesure de la chaleur d'hydratation des ciments par calorimétrie semi-adiabatique dite méthode du calorimètre de Langavant, Norme Française NF P 15-436
- AFNOR (1991) Ciment à faible chaleur d'hydratation initiale et à teneur en sulfures limitée, Norme Française NF P 15-318, Association Française de Normalisation
- AFNOR (1994) Béton prêt à l'emploi, Norme Française NF P 18-305, Association Française de Normalisation
- Arbogast C (1996) Analyse d'images de pâtes de ciment durcies obtenues au microscope électronique à balayage, Travail de fin d'études ENTPE
- Arrhenius S (1915) Quantitative laws in biological chemistry, G. Bell & Sons Ed., London, cité par van Breugel 1991,
- Ash JE, Hall MG, Langford JL, Mellas M (1993) Estimation of degree of hydration of Portland cement pastes, *Cement and Concrete Research* 23
- Babu KG, Prakash PVS (1995) Efficiency of silica fume in concrete, *Cement and Concrete Research* 25:6 1273-1283.
- Babu KG, Rao GSN (1993) Efficiency of fly ash in concrete, *Cement & Concrete Composites* 15
- Babu KG, Rao GSN (1996) Efficiency of fly ash in concrete with age, *Cement and Concrete Research* 26:3 465-474
- Babushkin VI, Matveyev GM, Mchedlov-Petrossyan OP (1985) Thermodynamics of silicates, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Baroghel-Bouny V (1994) Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances, Thèse de doctorat de l'Ecole nationale des Ponts et Chaussées
- Bastian G, Khelidj A (1994) Propriétés thermophysiques d'un béton fraîchement coulé, Rapport final - contrat LCPC / IUT Saint-Nazaire
- Bentz DP (1995) A three-dimensional cement hydration and microstructure program - I. Hydration rate, heat of hydration and chemical shrinkage, NISTIR 5756, US Department of Commerce, Technology administration
- Bentz DP, Stutzman PE, Garboczi EJ (1993) SEM analysis and computer modeling of Portland cement particles, *ACBM newsletter* 5:2
- Bentz DP, Waller V, de Larrard F (1998) Prediction of adiabatic temperature rise in conventional and high-performance concretes using a 3-D microstructural model, *Cement and Concrete Research* 28:2 285-297
- Bernhardt CJ (1956) Hardening of concrete at different temperatures, Proceedings of the RILEM symposium on Winter Concreting, Danish Institute for Building Research, Copenhagen, Denmark, 18 pp, cité par Carino 1984
- Bezjak A (1986) An extension of the dispersion model for the hydration of Portland cement, *Cement and Concrete Research* 16:2 260-264
- Bezjak A, Jelenic I (1980) On the determination of rate constants for hydration processes in cement pastes, *Cement and Concrete Research* 10:4 553-563
- Bijen J, van Selst R (1993) Cement equivalence factors for fly ash, *Cement and Concrete Research* 23:5
- Bogue RH (1947) The chemistry of Portland cement, Reinhold Publ. Corp.
- Bresson J (1980) Prévision des résistances : facteur de maturité ; temps équivalent, *AITBTP* 387 106-110
- Brisi C (1954) Tonalità termica delle reazioni di idratazione dei costituenti del clinker di Portland, *La Ricerca Scientifica* 24:7 1436-1444
- Brown PW, Pommersheim J, Frohnsdorff G (1985) A kinetic model for the hydration of tricalcium silicate, *Cement and Concrete Research* 15:1 35-41
- Brunauer S, Kantro DL (1964) The hydration of tricalcium silicate and  $\beta$ -dicalcium silicate from 5°C to 50 °C, in *The chemistry of cements* by H.F.W. Taylor - Academic Press



- Brunauer S, Yudenfreund M, Odler I, Skalny J (1973) Hardened Portland cement pastes of low porosity - VI. Mechanism of the hydration process, *Cement and Concrete Research* 3:2 129-147
- Brunnstrøm-Jensen J (1992) Flyveaskes puzzolane reaktion, Technical University of Denmark
- Buil M, Paillère AM, Roussel B (1984) High strength mortar containing condensed silica fume, *Cement and Concrete Research* 14:5 693-704
- Byfors J (1980) Plain concrete at early ages, Swedish Cement and Concrete Research Institute report 3:80, Stockholm, 464, pp.
- Carino NJ (1984) The maturity method: theory and application, *Cement, Concrete and Aggregates* 6:2 61-73
- Carino NJ (1982) Maturity functions for concrete, Colloque International sur le Béton Jeune, Paris, 1 123-128
- Carles-Gibergues A (1961) Contribution minéralogique à l'étude des propriétés pouzzolaniques des cendres volantes, Thèse de troisième cycle, Toulouse
- Carles-Gibergues A, Delsol C (1994) Les cendres LFC : perspectives d'utilisation comme additions minérales pour les bétons hydrauliques, *AITBTTP* 525
- Carlson RW, Houghton DL, Polivka M (1979) Causes and control of cracking in unreinforced mass concrete, *ACI Journal* July
- Chanvillard G, d'Aloia L (1994) Prévision de la résistance en compression au jeune âge du béton - Application de la méthode du temps équivalent, *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées*, 193 39-51
- Chaussadent T (1996) Préparation des échantillons pour l'analyse chimique : l'échantillonnage, rapport interne LCPC
- Copeland LE, Kantro DL (1960) Kinetics of the hydration of Portland cement, 4th International Symposium on the Chemistry of Cement - Washington I 443-453
- Copeland LE, Kantro DL (1964) Chemistry of hydration of Portland cement at ordinary temperature, in *The chemistry of cements* by H.F.W. Taylor - Academic Press
- Corneille A, Jean P, Olivier J (1994) Performances et durabilité des bétons de ciments additionnés de cendres volantes et de fillers calcaires, 3rd CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete - supplementary papers
- Cottin B (1992) The first reactions in cement hydration, in *Hydration and Setting of Cement - RILEM Proceedings* 16
- Damidot D, Nonat A (1992) Investigations of the  $C_3S$  hydration process during the first hours of hydration, in *Hydration and Setting of Cement - RILEM Proceedings* 16
- de Larrard F (1990) Prévision des résistances en compression des bétons à hautes performances aux fumées de silice ou une nouvelle jeunesse pour la loi de Fétet, *Annales de l'ITBTP* 483
- de Larrard F (1995) La résistance en compression des bétons de structure aux cendres volantes, *Materials and Structures* 28 459-463.
- de Larrard F, Belloc A (1997) The influence of aggregate on the compressive strength of conventional and high performance concrete, *ACI Mat. J.*
- de Larrard F, Belloc A, Renvez S, Boulay C (1994) Is the cube test suitable for high-performance concrete ?, *Materials and Structures* 27 580-583
- de Larrard F, Fau D (1993) *BETONLAB - Logiciel d'aide à la formulation des bétons*, Presses de l'ENPC, version 2
- de Larrard F, Puch C, Gorse J-F (1990) Efficacités comparées de diverses fumées de silice comme additif dans les bétons à hautes performances, *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées* 168 97-105.
- de Larrard F, Sedran T, Angot D (1994b), Prévision de la compacité des mélanges granulaires par le modèle de suspension solide, *Bulletin de Liaison des Ponts et Chaussées* 194 59-86
- de Larrard F, Torrenti JM, Rossi P (1988) Le flambement à deux échelles dans la rupture du béton en compression, *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées* 154
- de Schutter G, Taerwe L (1995) General hydration model for Portland cement and blast furnace slag cement, *Cement and Concrete Research* 25:3 593-604
- de Schutter G, Taerwe L (1995) Specific heat and thermal diffusivity of hardening concrete, *Magazine of Concrete Research* 47:172 203-208

- de Schutter G, Taerwe L (1996) Estimation of early-age thermal cracking tendency of massive concrete elements by means of equivalent thickness, *ACI Materials Journal* 93:5 403-408
- de Schutter G, Taerwe L, van der Weeën F (1992) Experiment based prediction of thermal characteristics of hardening concrete, *Wiss. Z. Hochsch. Archit. Bauwes.-B.-Weimar* 38:3/4/5 117-125
- Deloye FX (1991) Du bon usage de la formule de Bogue, *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées* 176
- Deloye FX (1993) Hydraulicité et pouzzolanité, communication privée
- Diot M (1992) Capacités thermiques, *Techniques de l'Ingénieur - form. R2970*
- Dreux G, Festa J (1995) Nouveau guide du béton, Ed. Eyrolles
- Dron R (1978) L'activité pouzzolanique, *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées* 93 66-69
- Dron R (1990) Les bases de la chimie des ciments, Document interne, LCPC, Paris
- Dron R, Waller V (1998) Thermochemical and macromolecular approach of the C-S-H structure, in *NMR spectroscopy of cement based materials*, P. Colombet et al. Eds., Springer, 227-234
- Feldman RF, Ramachandran VS (1974) A study of the state of water and stoichiometry of bottled-hydrated  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , *Cement and Concrete Research* 4:2 155-166
- Féret (1892) Compacité des mortiers hydrauliques, *Annales des Ponts et Chaussées série 7 tome 4*
- Folliot A, Buil M (1982) La structuration progressive de la pierre de ciment, in *Le Béton Hydraulique*, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris
- Fraay ALA, Bijen JM, de Haan YM (1989) The reaction of fly ash in concrete - A critical examination, *Cement and Concrete Research* 19:2 235-246
- Freiesleben Hansen P, Hansen JH, Kjaer V, Pedersen EJ (1982) Thermal properties of hardening cement paste, *Colloque International sur le Béton Jeune*, Paris, 1 23-26
- Freiesleben Hansen P, Pedersen EJ (1977) Maturity computer for controlled curing and hardening of concrete, *Nordisk betong*, 1 21-25
- Fukuhara M, Goto S, Asaga K, Daimon M, Kondo R (1981) Mechanisms and kinetics of  $\text{C}_4\text{AF}$  hydration with gypsum, *Cement and Concrete Research* 11:3 407-414
- Gegout P, Hornain H, Mortureux B, Volant J, Regourd M (1986) Texture et performance des ciments fillerisés, *Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement*, Rio de Janeiro, IV 197-203
- Gopalan MK (1993) Nucleation and pozzolanic factors in strength development of Class F fly ash concrete, *ACI Materials Journal* 90:2
- Granger L (1996) Comportement différé du béton dans les enceintes de centrales nucléaires - Analyse et modélisation, *Etudes et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées, série ouvrages d'art - OA21*, LCPC, Paris
- Gruszczinski E, Brown PW, Bothe JV (1993) The formation of ettringite at elevated temperature, *Cement and Concrete Research* 23:4 981-987
- Guedon-Dubied J-S, Martineau F (1995) Etude de la solution interstitielle de bétons, *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Communication privée*
- Gutteridge WA, Dalziel JA (1990) Filler cement: the effect of the secondary component on the hydration of Portland cement. Part 1 & 2, *Cement and Concrete Research* 20:5/6
- Gy P, Echantillonnage, *Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse Chimique et Caractérisation*, P220, 20 p.
- Hamfler H, Röhling S, van Breugel K (1992) Methods for calculating temperatures in hardening concrete structures, communication privée.
- Hansen TC (1990) Long-term strength of high fly ash concretes, *Cement and Concrete Research* 20:2 193-196
- Hansen TC (1992) Modified DOE mix design method for high volume fly ash concretes and controlled low strength concretes, *Magazine of Concrete Research* 44:158
- Hanson JA (1963) Optimum steam curing procedure in precasting plants, *Journal of ACI*, January, cité par Laplante 1993
- Hedegaard SE, Hansen TC (1992) Modified water/cement ratio law for compressive strength of fly ash concretes, *Materials and Structures* 25
- Heinis Consultants (1998) L'estimation des incertitudes de mesure. *Méthodologie - Pratique*, Formation CTG

- Helland S (1987) Temperature and strength development in concrete with w/c less than 0,40, Symposium on the utilization of high strength concrete, Stavanger, Norway, Apir publishers 473-485
- Helsing-Atlassi E (1995) Nonevaporable water and degree of cement hydration in silica fume-cement systems, 5th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Milwaukee, 2 SP153-37 703-717
- Helsing-Atlassi E (1993) A quantitative thermogravimetric study on the nonevaporable water in mature silica fume concrete, Chalmers University of Technology - Göteborg - Sweden, Department of Building Materials, P-93:6,
- Helsing-Atlassi E (1995) Influence of silica fume on the properties of concrete at varying water-cement ratios, 2nd International Symposium on Advances in Concrete Technology, Las Vegas, supp. pap. 187-199
- Hjorth J, Skibsted J, Jakobsen HJ (1988) <sup>29</sup>Si MAS NMR studies of Portland cement components and effects of microsilica on the hydration reaction, Cement and Concrete Research 18:5
- Huang CY, Feldman RF (1985) Hydration reactions in Portland cement - silica fume blends, Cement and Concrete Research 15
- Idorn GM, Thaulow N (1985) Effectiveness of research on fly ash in concrete, Cement and Concrete Research 15:3 535-544
- Jolicoeur C, Bilodeau J, Simard MA (1994) Etude calorimétrique de l'hydratation du ciment - Détermination de l'énergie d'activation, Rapport d'étape, Communication privée LCPC
- Jonasson J-E (1994) Modelling of temperature, moisture and stresses in young concrete, Lulea University of Technology, doctoral thesis, 1994:153 D
- Jonasson J-E, Groth P, Hedlund H (1994) Modelling of temperature and moisture field in concrete to study early age movements as a basis for stress analysis, in Thermal cracking in concrete at early ages - RILEM Proceedings 25, Ed. Springenschmid, E & FN Spon, 45-52
- Justnes H (1992) Hydraulic binders based on condensed silica fume and slaked lime, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, III 284-290
- Justnes H, Meland I, Bjoergum JO, Krane J (1990b) A <sup>29</sup>Si MAS NMR study of the pozzolanic activity of condensed silica fume and the hydration of di- and -tricalciumsilicates, ACR 3:11
- Justnes H, Meland I, Bjoergum JO, Krane J (1992a) The mechanism of silica fume action in concrete studied by solid state <sup>29</sup>Si NMR, NMR-Seminar, Guerville
- Justnes H, Meland I, Bjoergum JO, Krane J, Skjetne T (1990a) Nuclear magnetic resonance (NMR) - A powerfull tool in cement and concrete research, ACR 3:11
- Justnes H, Sellevold EJ, Lundevall G (1992b) High strength concrete binders - Part A: Composition of cement pastes with, and without condensed silica fume, 4th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Istanbul, V.M. Malhotra Ed., 2 SP132-47
- Kada-Benameur H, Duthoit B, Lejeune G (1997) Dispositif d'étude de la cinétique d'hydratation des bétons par calorimétrie isotherme, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées 210
- Kim JK, Park YD, Sung KY, Lee SG (1992) The production of high strength fly ash concrete in Korea, 4th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Istanbul, V.M. Malhotra Ed., supplementary papers 109-119
- Kishi T, Maekawa K (1994) Thermal and mechanical modeling of young concrete based on hydration process of multi-component cement minerals, in Thermal cracking in concrete at early ages, ed. R. Springenschmid., E & FN Spon, London.
- Kjellsen KO, Detwiler RJ (1992) Reaction kinetics of Portland cement mortars hydrated at different temperatures, Cement and Concrete Research 22:1 112-120
- Kjellsen KO, Detwiler RJ, Gjorv OE (1990a) Backscattered electron imaging of cement pastes hydrates at different temperatures, Cement and Concrete Research 20:2 308-311
- Kjellsen KO, Detwiler RJ, Gjorv OE (1990b) Pore structure of plain cement pastes hydrated at different temperatures, Cement and Concrete Research 20:6 927-933
- Kjellsen KO, Detwiler RJ, Gjorv OE (1991) Development of microstructure in plain cement pastes hydrated at different temperatures, Cement and Concrete Research 21:1 179-189

- Knudsen T (1980) On particule size distribution in cement hydration, 7th International Congress on the Chemistry of cement, II I-170-175
- Knudsen T (1984) The dispersion model for hydration of Portland cement - I. General concepts, Cement and Concrete Research 14:5 622-630
- Kondo R, Ueda S (1968) Kinetics and mechanisms of the hydration of cements, Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, II 203-248
- Kouakou A, Legrand C, Wirquin E (1996) Mesure de l'énergie d'activation apparente des ciments dans les mortiers à l'aide du calorimètre semi-adiabatique de Langavant, Materials and Structures / Matériaux et Constructions 29:191 444-447
- Kurdowski W, Nocun-Wczelik W (1983) The tricalcium silicate hydration in the presence of active silica, Cement and Concrete Research 13:3 341-348
- Laplanche P (1993) Propriétés mécaniques des bétons durcissants : analyse comparée des bétons classiques et à très hautes performances, Collection Etudes et Recherches des laboratoires des Ponts et Chaussées, série Ouvrages d'Art OA13, LCPC, Paris
- Le Chatelier (1887) Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques, Thèse, Paris, cité par Regourd 1982
- Le Roy R (1996) Déformations instantanées et différées des bétons à hautes performances, Etudes et Recherches des laboratoires des Ponts et Chaussées, série ouvrages d'art - OA22, LCPC, Paris
- Lea FM (1970) The chemistry of cement and concrete, Edward Arnold Ltd
- Lerch W, Bogue RH (1934) Heat of hydration of Portland cement pastes, Bureau of Standards Journal of Research 12 645-664
- Lipmaa E, Mägi M, Tarmak M (1982) A high resolution  $^{29}\text{Si}$  NMR study of the hydration of tricalciumsilicate, Cement and Concrete Research 12
- Livesey P, Donnelly A, Tomlinson C (1991) Measurement of the heat of hydration of cement, Cement and Concrete Composites 13
- Longuet P, Deloye FX (1983) Exploitation des données apportées par l'analyse du béton durci, Annales de l'ITBTP 417 13-31 série béton 216
- Lu P, Sun G, Young JF (1993) Phase composition of hydrated DSP cement pastes, J Am Ceram Soc 76:4 1003-1007
- Ma W, Sample D, Martin R, Brown PW (1994) Calorimetric study of cement blends containing fly ash, silica fume and slag at elevated temperatures, Cement Concrete and Aggregates 16:2 93-99
- Maage M (1986) Strength and heat development in concrete: influence of fly ash and condensed silica fume, 2nd CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and, Natural Pozzolans in Concrete 2 SP91-44
- Malek RIA (1992) Methods of performing adiabatic and isothermal calorimetry, 9th International Congress of the Chemistry of Cement.
- Malhotra VM (1986) Mechanical properties, and freezing-and-thawing resistance of non-air entrained and air-entrained condensed silica-fume concrete using ASTM test C666 procedures A and B, 2nd CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and, Natural Pozzolans in Concrete, Madrid, SP91-53, V.M. Malhotra Ed.
- Mamillan M (1970) Recherches expérimentales sur l'accélération du durcissement du béton par le chauffage, Annales de l'ITBTP 302 15-28, cité par Laplanche 1993
- Massaza F (1974) Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements, 6th International Congress on the Chemistry of Cement, moscow, cité par Dron 1978
- Massazza F, Daimon M (1992) Chemistry of hydration of cements and cementitious systems, 9th International Congress on the Chemistry of Cement - New Delhi 383-429
- Masson M (1991) L'orthographe : guide pratique de la réforme, Editions du Seuil, Collection Points, Série Actuels
- Mejlhede-Jensen O (1990) Mikrosilicas puzzolane reaktion, Technical University of Denmark
- Meland I (1983) Influence of silica fume and fly ash on the heat evolution in cement pastes, ACI SP 79-34.
- Mills RH (1966) Factors influencing cessation of hydration in water cured cement pastes, ACI-SP 60 406-424 Washington, cité par van Breugel 1991

- Mora EP, Paya J, Monzo J (1991) Estudios sobre cenizas volantes : separación balística de una ceniza volante, *Materiales de Construcción* 41:223 29-40
- Morabito P (1989) Measurement of the thermal properties of different concretes, *High temperatures - High pressures* 21 51-59
- Morabito P (1994a) Adiabatic and semi adiabatic calorimetry to determine the temperature rise in concrete due to hydration heat of the cement, *Rilem TC 119-TCE Avoidance of thermal cracking in concrete at early ages*
- Morabito P (1994b) Heat of hydration, *Rilem TC 119-TCE Avoidance of thermal cracking in concrete at early ages*
- Mortureux B, Hornain H, Gautier E, Regourd M (1980) Comparaison de la réactivité de différentes pouzzolanes, *7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, III* IV.110-IV.115
- Mortureux B, Hornain H, Regourd M (1982) Liaison pâte de ciment-filler dans les ciments composés, *Colloque International sur les Liaisons Pâte de ciment - Matériaux Associés, Toulouse, A.64-A.72*
- Naproux P (1994) Les micro-cendres (cendres volantes traitées) et leur emploi dans les bétons hydrauliques, *Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse*.
- Neville AM (1973) *Properties of Concrete*, Pitman International
- Nurse RW (1949) Steam curing of concrete, *Magazine of concrete research* 1:2 79-88
- Ollivier JP (1989) La formation de la texture du béton, *ENPC - stage de formation continue "Connaissance générale du béton"*
- Oluokun A (1994) Fly ash concrete mix design and the water-cement ratio law, *ACI Materials Journal* 91:4
- Onken P, Rostásy FS (1994) A practical planning tool for the simulation of thermal stresses and for the prediction of early thermal cracks in massive concrete structures, in *Thermal cracking in concrete at early ages, RILEM Proceedings 25, Ed. Springenschmid, E & FN Spon, 289-296*
- Owens PL, Buttler FG (1980) The reaction of fly ash and Portland cement with relation to the strength of concrete as a function of time and temperature, *7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris III* IV.60-IV.65
- Paillère AM, Raverdy M (1981) Comportement à l'eau de mer des ciments avec et sans constituants secondaires à effet pouzzolanique - Influence du traitement thermique et de la présence d'entraîneur d'air, *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées* 111 105-110
- Parrott LJ, Geiker M, Gutteridge WA, Kikkoh D (1990) Monitoring Portland cement hydration: comparison of methods, *Cement and Concrete Research* 20:6 919-926
- Parry-Jones G, Al-Tayyib AJ, Al-Mana AI (1988) Evaluation of degree of hydration in concrete using  $^{29}\text{Si}$  magic angle spinning NMR in solids, *Cement and Concrete Research* 18
- Patel HH, Bland CH, Poole AB (1995) The microstructure of concrete cured at elevated temperatures, *Cement and Concrete Research* 25:3 485-490
- Pedersen ES (1994) Prediction of temperature and stress development in concrete structures, in *Thermal cracking in concrete at early ages - RILEM Proceedings 25, Ed. Springenschmid, E & FN Spon*
- Peybernard J (1996) Méthodes statistiques pour l'exploitation des mesures, *Formation continue du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées*
- Pietersen HS (1993) Reactivity of fly ash and slag in cement, *Faculty of civil engineering, University of technology, Delft, The Netherlands*
- Pietersen HS, Kentgens APM, Nachtegaal GH, Veeman WS, Bijen MJM (1992) The reaction mechanism of blended cements: a  $^{29}\text{Si}$  NMR study, *4th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete* 2 SP132-44
- Pinto RCA, Hover KC (1996) Further studies on the utilization of maturity functions to a high strength concrete mixture, *4th International symposium on utilization of high strength/high performance concrete, Paris*
- Pommersheim JM, Clifton JR (1979) Mathematical modeling of tricalcium silicate hydration, *Cement and Concrete Research* 9:6
- Popovics S, Popovics JS (1995) Computerization of the strength versus w/c relationship, *Concrete International* 17:4 37-40

- Powers TC, Brownyard TL (1946-1947) Studies of the physical properties of hardened portland cement paste, *Journal of the American Concrete Institute* 18 101-132, 249-336, 469-504, 549-602, 669-712, 845-880, 933-992
- Rastrup E (1954) Heat of hydration in concrete, *Magazine of Concrete Research* 6:17 79-92
- Raverdy M, Brivot F, Paillere AM, Dron R (1980) Appréciation de l'activité pouzzolanique des constituants secondaires, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris III IV.36-IV.41
- Regourd M (1982) L'Hydratation du ciment Portland, in *Le Béton Hydraulique* Paris Presses de l'école Nationale des Ponts et Chaussées.
- Regourd M, Gautier E (1980) Comportement des ciments soumis au durcissement accéléré, *AITBTP* 387
- RILEM Committee 68 (1984) Mathematical modelling of hydration of cement: The hydration of tricalcium silicate, *Matériaux et Constructions* 17:102 457-468
- RILEM Committee 68 (1986) Mathematical modeling of hydration of cement - The hydration of tricalcium aluminate and tetracalcium aluminoferrite in the presence of calcium sulfate, *Matériaux et Constructions* 19:110 137-147
- RILEM Committee 68 (1987) Mathematical modelling of hydration of cement: Hydration of dicalcium silicate, *Matériaux et Constructions* 20:119 377-382
- Roelfstra PE, Salet TAM (1994) Modelling of heat and moisture transport in hardening concrete, in *Thermal cracking in concrete at early ages - RILEM Proceedings 25*, Ed. Springenschmid, E & FN Spon, 37-44
- Rollet M, Levy C, Chabanis F (1992) Physical, mechanical and durability characteristics of various compressive strength concretes (from 20 to 120 MPa), *CANMET/ACI International Conference on Advances in Concrete Technology*, Athens, Research Papers 207-225.
- Roussel S (1996) Détermination de l'énergie d'activation apparente des bétons - Application à la maturométrie, *Diplôme d'études approfondies*, Ecole Normale Supérieure de Cachan, France
- Roy DM, Idorn GM (1982) Hydration, structure and properties of blast furnace slag cements, mortars, and concrete, *ACI Journal* 79:6 444-457
- Sanchez de Rojas MI, Frias M (1995) The influence of silica fume on the heat of hydration of Portland cement, 5th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and, Natural Pozzolans in Concrete, Milwaukee 2 SP153-44 829-843
- Sanchez de Rojas MI, Luxan MP, Frias M, Garcia N (1993) The influence of different additions on Portland cement hydration heat, *Cement and Concrete Research* 23:1
- Saul AGA (1951) Principles underlying the steam curing of concrete at atmospheric pressure, *Magazine of concrete research* 2:6 127-140, cité par, Rastrup 1954
- Schmelter U (1995) Hydration of high-strength concrete - First results and future projects, *Darmstadt Concrete, Annual journal on concrete and concrete structures* 10
- Scrivener KL, Wieker W (1992) Advances in hydration at low, ambient and elevated temperatures, 9th International congress on the chemistry of cements - New Delhi 1 449-482
- Sedran T, de Larrard F (1993) RENÉ-LCPC : un logiciel pour optimiser la granulométrie des matériaux de génie civil, communication privée LCPC
- Sellevold EJ, Justnes H (1992) High strength concrete binders, Part B: self dessication and porosity of cement pastes with and without condensed silica fume, 4th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and, Natural Pozzolans in Concrete 2 SP132-48
- Sellevold EJ, Justnes H, Smeplass S, Hansen EA (1996) Selected properties of high performance concrete, communication privée
- Sierra R (1974) Contribution à l'étude de l'hydratation des silicates calciques hydrauliques, Thèse de l'université de Rennes
- Singh NB, Prabha Singh S (1992) Hydration of tricalcium silicate, in *Hydration and Setting of Cement - RILEM Proceedings* 16
- Skibsted J (1988) High-speed  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR studies of Portland and high alumina cements - Effect of microsilica on hydration reactions and products, *Workshop Geopolymer '88*:179
- Skibsted J, Henderson E, Jakobsen HJ (1993) Characterization of calcium aluminate phases in cements by  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectroscopy, *Inorg Chem* 32:6:1013-1027

- Slanicka S (1991) The influence of fly ash fineness on the strength of concrete, *Cement and Concrete Research* 21:2/3 285-296
- Smeplass S, Maage M (1992) Heat of hydration of high-strength concretes, 2nd International Conference on Utilization of High Strength Concrete, Berkeley, SP 121-22.
- Tachibana D, Imai M, Yamazaki N, Kawai T, Inada Y (1992) High-strength concrete incorporating several admixtures, 2nd International Conference on Utilization of High Strength Concrete, Berkeley, SP 121-16.
- Tatro SB, Schrader EK (1985) Thermal considerations for roller-compacted concrete, *ACI Journal* / March-April
- Taylor HFW (1989) Modification of the Bogue calculation, *ACR* 2:6
- Taylor HFW (1990) *Cement chemistry*, Academic press
- TECHNIQUES DE L'INGENIEUR (1972) Transmission de la Chaleur - Données numériques, formulaire A1550
- Thorvaldson T, Brown WG, Peaker CR (1930) Studies on the thermochemistry of the compounds occurring in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  - IV. The heat of solution of tricalcium aluminate and its hydrates in hydrochloric acid, *Journal of American Chemistry Society* 52 3927-3936
- Tokay M (1988) Effects of three turkish fly ashes on the heat of hydration of PC-FA pastes, *Cement and Concrete Research* 18:6 957-960
- Torrenti J-M, Aristaghes P, Dombernovski K, Edon F, Guenot I, Monachon P (1995) La simulation des effets thermiques dans le béton au jeune âge : exemples d'applications, *Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics* 535 série béton 322
- Touzé P, Druon M, Zitoun B, Mondon V (1997) Dosage des sulfates par spectrométrie d'émission atomique à source plasma (ICP) dans les matériaux du génie civil, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées* 208 99-105
- Trinhztfy HW, Blaauwendraad J, Jongendijk J (1982) Temperature development in concrete structures taking account of state dependent properties, *Colloque International sur le Béton Jeune*, Paris 1 211-218
- Tzschichholz F, Herrmann HJ, Zanni H (1996) Reaction-diffusion model for the hydration and setting of cement, *Physical Review E* 53:3 2629-2637
- Ulm F-J, Coussy O (1995) Hydratation du béton : couplages thermo-chimico-mécaniques, in *Des géomatériaux aux ouvrages*, éd. Hermes, Paris 111-134
- van Breugel K (1991) Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials, PhD-Thesis, Delft, Netherlands
- Van-Damme H (1994) Et si le Chatelier s'était trompé ? Pour une physico-chimio-mécanique des liants hydrauliques et des géomatériaux, *Annales des Ponts et Chaussées* 71 30-41
- Verbeck G (1960) Chemistry of hydration of Portland cement - III. Energetics of the hydration of Portland cement, 4th International symposium on the chemistry of cements - Washington 1 453-465
- Verbeck G, Helmuth RH (1968) Structures and physical properties of cement paste, 5th International symposium on the chemistry of cements - Tokyo 3 1-32
- Verbeck GJ, Foster CW (1950) Long-time study of cement performance in concrete: Chapter 6 - The heat of hydration of the cements, *Proceedings of the American Society for Testing and Materials* 50 1235-1257
- Vernet C (1992) Petit memento de chimie des ciments, in *Durabilité des Bétons* Paris Presses de l'école Nationale des Ponts et, Chaussées
- Vernet C (1994) Pour une nouvelle approche de la structure des silicates de calcium hydratés (C-S-H) des ciments, *Séminaires des Laboratoires des Ponts et Chaussées*
- Wainwright PJ, Coole MJ, Grube H (1992) Methods for determination of heat of hydration of concrete, *RILEM TC 119 TCE*
- Waller V (1993) Modélisation de l'élévation de température d'un béton au cours de sa prise en conditions adiabatiques en fonction de sa formulation, *Diplôme d'études approfondies*, Ecole Normale Supérieure de Cachan, France
- Waller V, de Larrard F, Roussel P (1996) Modelling the temperature rise in massive HPC structures, 4th International Symposium on utilization of high-strength/high performance concrete, 2 415-421, F. de Larrard & R. Lacroix ed., Paris
- Waller V, Naproux P, de Larrard F (1997) Contribution des fumées de silice et des cendres volantes silico-alumineuses à la résistance en compression du béton - Quantification, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées* 208 53-65

- Wang C, Dilger WH (1994) Prediction of temperature distribution in hardening concrete, in Thermal cracking in concrete at early ages - RILEM Proceedings 25, Ed. Springenschmid, E & FN Spon, 21-28
- Whiting D, Litvin A, Goodwin SE (1978) Specific heat of selected concretes, Journal of American Concrete Institute 75 n°7.
- Woods H, Steinour HH, Starke HR (1932) Effect of composition of Portland cement on heat evolved during hardening, Industrial and Engineering Chemistry 24:11 1207-1214
- Yamato T, Emoto Y, Soeda M (1986) Strength and freezing-and-thawing resistance of concrete incorporating condensed silica fume, 2nd International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Madrid, SP 91-54, V.M. Malhotra Ed.
- Yamato T, Soeda M, Emoto Y (1989) Chemical resistance of concrete containing condensed silice fume, 3rd International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Trondheim, SP 114-44, V.M. Malhotra Ed.
- Zanni H, Cheyrezy M, Maret V, Philippot S, Nieto P (1996) Investigation of hydration and pozzolanic reaction in reactive powder concrete (RRPC) using  $^{29}\text{Si}$  NMR, Cement and Concrete Research 26:1 93-100
- Zanni H, Rassem-Bertolo R, Fernandez L, Masse S, Nieto P (1995) La résonance magnétique nucléaire : une technique pour l'étude des ciments, Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées 195





## ANNEXES

Annexe A - Caractéristiques physico-chimiques des matériaux constitutifs des mélanges testés	205
Annexe B - Calcul des teneurs en phases du ciment par les méthodes de Bogue et Taylor	213
Annexe C - Compositions des mélanges testés	217
Annexe D - Mesure de l'élévation de température et du dégagement de chaleur dans un béton placé en conditions adiabatiques	219
Annexe E - Méthode de détermination de la chaleur massique de réaction d'une pouzzolane avec de la chaux en milieu aqueux alcalin	233
Annexe F - Température, capacité thermique et chaleur des bétons et pâtes - Extrapolation	241
Annexe G - Résultats obtenus par diffractométrie des rayons X	255
Annexe H - Résultats obtenus par analyses chimiques et thermiques	269
Annexe J - Résultats obtenus par résonance magnétique nucléaire du silicium $^{29}\text{Si}$ et de l'aluminium $^{27}\text{Al}$	271
Annexe K - Incertitudes liées à l'échantillonnage	281
Annexe L - Détermination de la loi de variation de l'énergie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment $c_a$ avec la température	283
Annexe M - Comparaison des courbes expérimentales et modélisées d'élévation de température des bétons en conditions adiabatiques	287
Annexe N - Données relatives aux mortiers et bétons utilisés pour le calibrage du modèle de résistance en compression	291



**ANNEXE A**  
-  
**CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES  
DES MATERIAUX CONSTITUTIFS DES MELANGES TESTES**

<b>1. Compositions chimiques des solides</b>	<b>206</b>
<b>2. Compositions minéralogiques des solides</b>	<b>207</b>
<b>3. Densités, coefficients d'absorption et granularités</b>	<b>208</b>
<b>4. Chaleurs d'hydratation des ciments</b>	<b>210</b>
<b>5. Caractéristiques du superplastifiant</b>	<b>212</b>

Cette annexe présente certaines caractéristiques des matériaux<sup>1</sup> utilisés dans l'étude expérimentale des présents travaux. Ces caractéristiques sont :

- pour l'ensemble des solides : compositions chimique et minéralogique, densité, granularité,
- pour les seuls granulats : coefficient d'absorption d'eau,
- pour le plastifiant : teneur en extrait sec et spectre infrarouge.

Le tableau A.1 rappelle les indicateurs utilisés dans ce document pour identifier les différents matériaux.

---

<sup>1</sup> Les caractéristiques du sable normal  $s_a$  sont indiquées dans la norme EN 196-1. On ne les a pas rappelées ici.

**Tableau A.1.** Rappel des indicateurs des matériaux

Constituant	Indicateur
sable normal	S <sub>a</sub>
calcaire du Boulonnais 0/5	S <sub>b</sub>
calcaire du Boulonnais 5/12,5	G <sub>b</sub>
calcaire du Boulonnais 12,5/20	G <sub>b</sub>
ciment CPA-CEM I 52,5 PM CP2 de Montalieu (Vicat)	c <sub>a</sub>
ciment CPA-CEM I 52,5 PM ES CP2 HTS de Le Teil (Lafarge)	c <sub>b</sub>
fumée de silice densifiée de Laudun	fs <sub>a</sub>
fumée de silice non densifiée de Laudun	fs <sub>b</sub>
fumée de silice densifiée d'Anglefort	fs <sub>c</sub>
fumée de silice blanche	fs <sub>d</sub>
cendre volante fine d'Albi	cv <sub>a</sub>
cendre volante d'Albi	cv <sub>b</sub>
cendre volante de Cordemais (tranche O)	cv <sub>c</sub>
cendre volante de Cordemais (tranche Q)	cv <sub>d</sub>
cendre volante de Blenod	cv <sub>e</sub>
fine calcaire	fc

## 1. COMPOSITIONS CHIMIQUES DES SOLIDES

Le tableau A.2 donne les résultats des analyses chimiques effectuées sur l'ensemble des matériaux solides après attaque à l'acide nitrique 0,25 N, le tableau A.3 donnant les résultats des mêmes analyses mais effectuées sur les pouzzolanes après fusion de ces dernières au tétraborate de lithium et attaque acide.

**Tableau A.2.** Teneurs en oxydes et en résidu insoluble<sup>2</sup> des matériaux constitutifs obtenues par analyse chimique après attaque à l'acide nitrique 0,25 N (en %)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	RI	— PAF — totale	CO <sub>2</sub>	MnO	Total
S <sub>b</sub>	-	-	-	-	50,7	0,7	-	-	-	7,5	41,0	40,9	-	100,0
G <sub>b</sub>	-	-	-	-	53,3	1,8	-	-	-	1,6	43,3	42,6	-	100,0
G <sub>b</sub>	-	-	-	-	50,3	4,2	-	-	-	1,0	44,5	43,4	-	100,0
fc	-	-	-	-	52,2	0,3	-	-	-	5,2	42,1	41,2	-	100,0
c <sub>a</sub>	20,5	4,7	0,3	2,8	63,0	1,9	0,2	1,0	2,5	1,2	1,9	-	-	100,0
c <sub>b</sub>	23,0	3,2	0,2	2,1	67,0	1,0	0,1	0,2	2,1	0,2	0,9	-	-	100,0
fs <sub>a</sub>	0,1	-	-	0,1	0,2	0,2	0,1	-	-	96,3	3,0	-	-	100,0
fs <sub>b</sub>	0,1	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	96,6	2,4	-	-	100,0
fs <sub>c</sub>	0,2	-	-	0,1	0,1	0,2	-	0,1	-	96,9	2,3	-	-	100,0
fs <sub>d</sub>	0,1	0,2	-	-	0,3	-	-	-	0,1	98,0	1,2	-	-	100,0
cv <sub>a</sub>	0,2	0,4	-	0,2	0,4	0,1	-	0,1	-	91,1	7,6	-	-	100,0
cv <sub>b</sub>	0,2	0,2	-	0,1	0,5	0,1	-	-	-	94,2	4,8	-	-	100,0
cv <sub>c</sub>	0,3	0,4	-	0,1	0,7	0,1	-	0,1	0,4	95,9	2,0	-	-	100,0
cv <sub>d</sub>	0,5	0,7	-	0,1	1,4	0,1	-	-	0,5	93,6	3,0	-	-	100,0

<sup>2</sup> Le résidu insoluble a été calculé comme le complémentaire à 100 % de l'ensemble des autres valeurs (voir chapitre II § 2.3).

cv <sub>e</sub>	0,4	0,5	-	0,3	1,3	0,4	-	-	0,5	88,4	8,3	-	-	100,0
-----------------	-----	-----	---	-----	-----	-----	---	---	-----	------	-----	---	---	-------

**Tableau A.3.** Teneurs en oxydes des pouzzolanes, issues de l'analyse chimique après fusion au tétraborate de lithium et attaque à l'acide nitrique 0,25 N (en %)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	RI	PAF	MnO	Total
fs <sub>a</sub>	91,4	0,6	-	0,9	0,6	1,1	0,3	1,3	-	-	2,9	0,1	99,3
fs <sub>b</sub>	92,0	0,3	-	1,2	0,2	0,8	0,3	1,0	-	-	2,2	0,1	98,1
fs <sub>c</sub>	90,9	0,6	-	1,8	1,4	0,9	-	0,8	0,2	-	2,3	0,1	99,1
fs <sub>d</sub>	91,7	3,1	0,2	2,1	-	-	-	-	0,1	-	1,2	-	98,4
cv <sub>a</sub>	49,1	26,7	1,0	7,3	0,9	0,9	0,3	4,6	0,5	-	7,7	0,1	99,0
cv <sub>b</sub>	54,4	25,6	0,9	7,0	1,3	0,8	0,1	4,0	0,1	-	5,1	0,1	99,5
cv <sub>c</sub>	55,1	30,7	1,8	4,7	2,4	0,7	-	1,3	0,4	-	2,0	-	98,9
cv <sub>d</sub>	49,2	36,8	2,1	3,5	3,0	0,4	-	0,7	0,5	-	2,7	-	98,9
cv <sub>e</sub>	45,9	24,8	1,1	12,3	3,1	1,8	-	1,8	0,5	-	8,1	0,1	99,4

## 2. COMPOSITIONS MINÉRALOGIQUES DES SOLIDES

Les granulats ont leurs compositions minéralogiques indiquées dans le tableau A.4.

**Tableau A.4.** Compositions minéralogiques des granulats calcaires (en %)

	Dolomite	Calcite	Insoluble siliceux
s <sub>b</sub>	3,4	88,7	7,5
g <sub>b</sub>	7,2	88,8	1,2
G <sub>b</sub>	19,0	77,9	0,6

Le tableau A.5 indique les teneurs en phases des ciments c<sub>a</sub> et c<sub>b</sub> calculées par les méthodes de Bogue et de Taylor<sup>3</sup> sur la base des résultats précédents. On y a également fait figurer les incertitudes<sup>4</sup> attachées à ces valeurs et liées à celles existant sur les teneurs en oxydes déterminées par analyse chimique.

<sup>3</sup> Voir annexe B.

<sup>4</sup> Ces incertitudes ne permettent pas de considérer les valeurs des proportions des phases données par les deux méthodes comme étant égales, comme on pourrait le penser en constatant, pour la proportion de C<sub>3</sub>S dans le ciment c<sub>b</sub> par exemple, que 67+7 est supérieur à 76-7. En effet, quelle que soit l'erreur commise dans l'analyse chimique, les résultats des calculs de Bogue et de Taylor se situeront toujours d'un même côté des fourchettes : 67+7 pour 76+7, ou 67-7 pour 76-7 (voir annexe B). L'écart entre les deux méthodes est donc bien réel.

**Tableau A.5.** Teneurs en phases des ciments (en %) avec incertitudes

	Méthode	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	CS H <sub>2</sub>
c <sub>a</sub>	Bogue	58 ± 6	15 ± 5	7,8 ± 0,3	8,4 ± 0,2	5,5 ± 0,4
	Taylor	76 ± 7	1 ± 6	5,5 ± 0,4	9,1 ± 0,4	1,8 ± 0,3
c <sub>b</sub>	Bogue	67 ± 7	15 ± 6	5,0 ± 0,2	6,3 ± 0,1	4,6 ± 0,4
	Taylor	76 ± 7	10 ± 7	2,0 ± 0,3	7,0 ± 0,3	2,7 ± 0,3

On remarque que si les incertitudes sur le gypse et les aluminates restent faibles, celles sur les silicates sont plus conséquentes : selon la méthode de calcul choisie, les teneurs en C<sub>3</sub>S et en C<sub>2</sub>S du ciment c<sub>a</sub> se situent ainsi entre 52 et 87 % pour la première et 0 et 23 % pour la seconde !

Toutefois, au vu des spectres de DRX des ciments<sup>5</sup>, il est manifeste que la formule de Taylor sous-estime la teneur en C<sub>2</sub>S du ciment c<sub>a</sub>. Par ailleurs, les valeurs de 76 % de C<sub>3</sub>S données par la formule de Taylor pour les deux ciments dépassent les valeurs maximales des ciments industriels actuels. On a donc choisi dans ce document de travailler sur la base des résultats de la formule de Bogue.

Les fumées de silice se présentent sous forme presque uniquement vitreuse, ce verre étant lui même essentiellement siliceux. Les cendres volantes, par contre, contiennent, outre un verre, plusieurs cristaux. Les compositions minéralogiques de deux cendres (cv<sub>a</sub> et cv<sub>b</sub>) sont indiquées dans le tableau A.6, le tableau A.7 donnant les compositions chimiques de leurs phases vitreuses. Les incertitudes relatives sur les teneurs des pouzzolanes en verre et du verre en silice et en alumine ont été estimées à 5 %.

**Tableau A.6.** Compositions minéralogiques des cendres cv<sub>a</sub> et cv<sub>b</sub> (en %)

	Carbone	Verre	Mullite	Quartz	Magnésioferrite
cv <sub>a</sub>	5,1	76,5	2,5	4,8	4,6
cv <sub>b</sub>	3,9	75,5	4,2	7,9	4,2

**Tableau A.7.** Compositions chimiques des verres des cendres cv<sub>a</sub> et cv<sub>b</sub> (en %)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
cv <sub>a</sub>	57,7	32,6	4,6	5,1
cv <sub>b</sub>	60,0	29,9	4,8	5,3

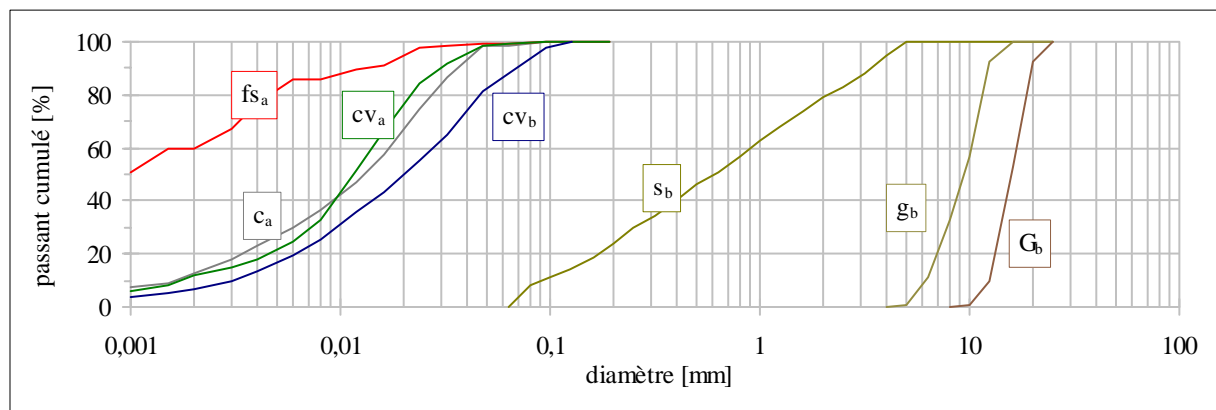
### 3. DENSITES, COEFFICIENTS D'ABSORPTION ET GRANULARITES

Dans les tableaux A.8 et A.9, on trouve les caractéristiques physiques des granulats et des poudres (ciments et additions minérales), la figure A.1 montrant les courbes granulaires des principaux constituants des bétons.

<sup>5</sup> Voir annexe G.

**Tableau A.8.** Caractéristiques physiques et granularités des granulats calcaires

	$s_b$	$g_b$	$G_b$
Masse volumique ( $\text{kg/m}^3$ )	2716	2672	2678
Porosité (%)	0,38	0,60	0,58
Diamètre du tamis (mm)	Passant cumulé (%)		
0,063	0	-	-
0,080	8	-	-
0,100	11	-	-
0,125	14	-	-
0,160	19	-	-
0,200	24	-	-
0,250	30	-	-
0,315	34	-	-
0,40	40	-	-
0,50	46	-	-
0,63	51	-	-
0,80	57	-	-
1,00	63	-	-
1,25	68	-	-
1,60	74	-	-
2,00	79	-	-
2,50	83	-	-
3,15	88	-	-
4,0	95	0	-
5,0	100	1	-
6,3	-	11	-
8,0	-	33	0
10,0	-	57	1
12,5	-	93	10
16,0	-	100	53
20,0	-	-	93
25,0	-	-	100

**Figure A.1.** Courbes granulaires des principaux constituants des bétons



**Tableau A.9.** Densités, surfaces spécifiques (S.S.) et granularités des ciments et des additions minérales

	c <sub>a</sub>	c <sub>b</sub>	fs <sub>a</sub>	fs <sub>b</sub>	fs <sub>c</sub>	fs <sub>d</sub>	cv <sub>a</sub>	cv <sub>b</sub>	cv <sub>c</sub>	cv <sub>d</sub>	cv <sub>e</sub>	fc
Densité	3,14	3,17	2,24	2,24	2,28	2,34	2,16	2,20	2,21	2,16	2,31	2,71
S.S. <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> /g)	3970		19400	22300	18900	19300	4330	3760	-	-	-	3780
Diamètre (μm)	passant cumulé (%)											
1	7,1	6,4	33,5	65,6	53,6	40,2	6,3	4,0	6,0	4,2	4,2	5,4
1,5	8,9	7,6	39,5	73,5	60,3	52,5	8,0	4,9	7,5	4,9	5,0	6,7
2	12,6	9,7	42,2	73,5	60,3	70,1	11,7	6,9	10,7	6,5	6,9	9,7
3	17,9	13,9	54,4	73,5	60,3	88,6	15,0	9,8	15,4	10,1	9,1	12,2
4	22,8	19,1	65,1	74,8	71,2	95,1	18,2	13,2	20,2	14,2	11,7	14,9
6	29,7	26,9	75,6	83,2	77,8	98,1	24,5	19,3	28,0	21,2	15,9	20,2
8	36,2	34,4	80,5	82,2	81,5	98,8	33,1	25,4	35,4	28,3	21,3	28,0
12	47,1	45,8	87,8	87,0	86,4	99,3	51,5	35,6	46,8	41,3	29,8	44,7
16	57,4	56,1	90,0	87,0	89,3	99,5	66,5	43,5	55,6	52,5	38,1	60,0
24	74,9	72,1	92,8	91,6	89,3	99,7	84,6	55,5	68,9	69,2	49,5	78,7
32	86,5	83,8	94,5	94,7	90,4	99,9	91,7	65,0	78,6	80,0	60,6	87,8
48	98,4	96,6	98,5	97,8	92,3	100,0	98,4	81,4	92,2	93,7	76,0	95,7
64	98,5	98,4	99,2	98,9	95,4		99,2	88,1	95,7	96,4	84,1	96,4
96	99,9	100,0	100,0	100,0	99,0		99,9	97,8	99,9	99,9	94,1	99,0
128	100,0				100,0		100,0	100,0	100,0	100,0	99,0	100,0
192											100,0	

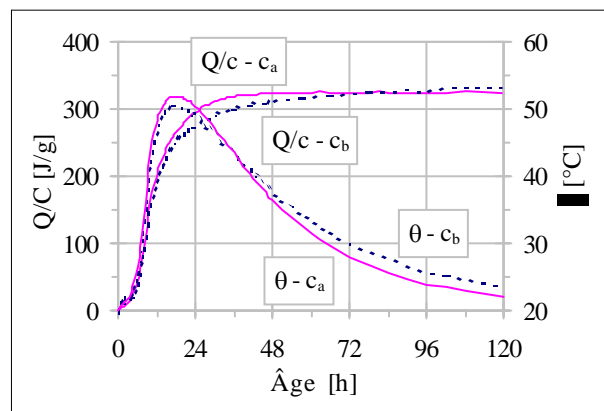
#### 4. CHALEURS D'HYDRATATION DES CEMENTS

Les résultats des essais à la bouteille de Langavant sont donnés dans le tableau A.10 et représentés sur la figure A.2.

<sup>6</sup> Technique « Blaine » pour l'ensemble des poudres sauf pour les fumées de silice : technique « laser ».

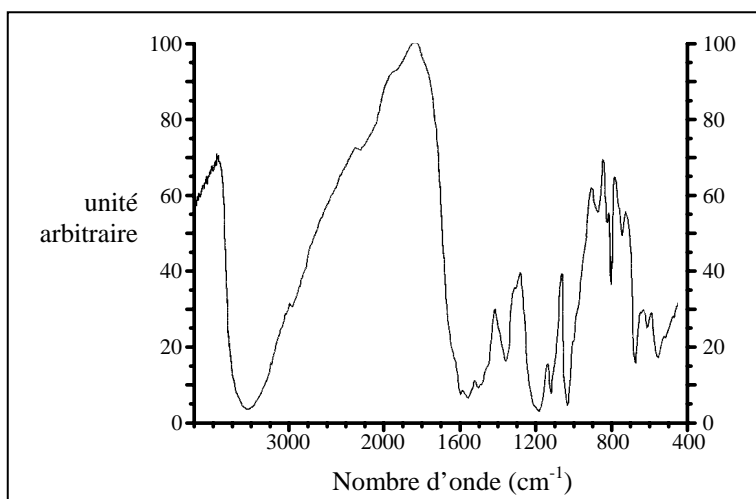
**Tableau A.10.** Chaleurs d'hydratation des ciments  $c_a$  et  $c_b$  ( $t$  en h ;  $\theta$  en  $^{\circ}\text{C}$  ;  $Q/c$  en J/g)

ciment $c_a$									ciment $c_b$								
t	$\theta$	Q/c	t	$\theta$	Q/c	t	$\theta$	Q/c	t	$\theta$	Q/c	t	$\theta$	Q/c	t	$\theta$	Q/c
0,0	20,1	0	15,0	51,2	241	36,0	43,4	318	0,0	19,8	0	15,0	49,9	230	36,0	43,2	300
0,5	20,6	3	15,5	51,5	246	37,0	42,8	319	0,5	21,3	10	15,5	50,1	234	37,0	42,7	301
1,0	20,9	5	16,0	51,7	250	38,0	42,2	320	1,0	21,4	10	16,0	50,4	239	38,0	42,2	302
1,5	21,0	6	16,5	51,8	254	39,0	41,6	321	1,5	21,5	11	16,5	50,5	243	39,0	41,8	304
2,0	21,2	7	17,0	51,9	258	40,0	41,0	321	2,0	21,7	13	17,0	50,6	246	40,0	41,4	305
2,5	21,5	9	17,5	51,9	262	41,0	40,4	322	2,5	21,8	13	17,5	50,7	250	41,0	40,9	306
3,0	21,8	11	18,0	51,9	265	42,0	39,8	322	3,0	22,0	15	18,0	50,7	253	42,0	40,4	307
3,5	22,2	14	18,5	51,8	268	43,0	39,1	322	3,5	22,2	16	18,5	50,5	255	43,0	39,9	308
4,0	22,8	18	19,0	51,8	271	44,0	38,6	322	4,0	22,6	19	19,0	50,5	258	44,0	39,4	308
4,5	23,5	23	19,5	51,7	274	45,0	38,1	323	4,5	23,0	22	19,5	50,4	260	45,0	38,9	309
5,0	24,3	28	20,0	51,7	277	46,0	37,6	323	5,0	23,7	27	20,0	50,2	262	46,0	38,4	309
5,5	25,3	35	20,5	51,5	279	47,0	36,9	322	5,5	24,5	32	20,5	50,0	263	47,0	38,1	310
6,0	26,5	43	21,0	51,5	283	48,0	36,5	323	6,0	25,6	40	21,0	49,9	265	48,0	37,7	311
6,5	27,9	53	21,5	51,3	285	51,0	35,1	323	6,5	27,0	49	21,5	49,7	267	51,0	36,6	314
7,0	29,4	63	22,0	51,2	287	54,0	33,9	324	7,0	28,7	61	22,0	49,5	269	54,0	35,5	316
7,5	31,2	75	22,5	51,1	290	57,0	32,7	324	7,5	30,9	75	22,5	49,3	270	57,0	34,5	317
8,0	33,6	92	23,0	50,9	292	60,0	31,6	324	8,0	33,2	91	23,0	49,2	272	60,0	33,5	319
8,5	35,9	108	23,5	50,6	293	63,0	30,7	325	8,5	35,8	109	23,5	49,0	274	63,0	32,6	320
9,0	38,7	127	24,0	50,4	295	66,0	29,6	324	9,0	38,3	126	24,0	48,9	276	66,0	31,8	322
9,5	41,2	145	25,0	49,9	299	69,0	28,8	324	9,5	40,4	142	25,0	48,5	279	69,0	30,8	322
10,0	43,3	161	26,0	49,4	302	72,0	28,0	324	10,0	42,1	154	26,0	48,0	281	72,0	30,1	323
10,5	45,2	175	27,0	48,9	304	75,0	27,3	324	10,5	43,6	166	27,0	47,5	284	75,0	29,5	324
11,0	46,4	186	28,0	48,3	307	78,0	26,8	325	11,0	44,9	177	28,0	47,0	286	78,0	28,9	326
11,5	47,4	195	29,0	47,8	309	81,0	26,3	325	11,5	45,9	185	29,0	46,6	288	81,0	28,3	326
12,0	48,1	202	30,0	47,2	311	84,0	25,7	325	12,0	46,8	194	30,0	46,1	290	84,0	27,8	328
12,5	49,0	211	31,0	46,4	312	90,0	24,8	325	12,5	47,6	201	31,0	45,6	292	90,0	26,8	329
13,0	49,5	217	32,0	45,9	314	96,0	23,9	323	13,0	48,3	209	32,0	45,1	294	96,0	25,6	328
13,5	50,1	224	33,0	45,3	315	102,0	23,5	325	13,5	48,8	215	33,0	44,7	296	102,0	25,2	331
14,0	50,5	230	34,0	44,7	317	108,0	23,0	325	14,0	49,3	221	34,0	44,2	297	108,0	24,6	333
14,5	50,9	235	35,0	44,0	317	120,0	22,1	324	14,5	49,6	225	35,0	43,7	299	120,0	23,4	333

**Figure A.2.** Courbes de chaleur des ciments  $c_a$  et  $c_b$

## 5. CARACTERISTIQUES DU SUPERPLASTIFIANT

Il s'agit du Sikament HR 401 de Sika utilisé dans certaines des formules de béton. Sa teneur en extrait sec est de 25,1 %. On peut voir son spectre infrarouge sur la figure A.3. D'après ce dernier, il s'agirait d'un mélange de polycondensats de formaldéhyde-mélatamine sulfonée et de formaldéhyde-naphtalène sulfoné.



**Figure A.3.** Spectre infrarouge du plastifiant Sikament HR401

## ANNEXE B

-

### CALCUL DES TENEURS EN PHASES DU CIMENT PAR LES METHODES DE BOGUE ET TAYLOR

1. Méthode de Bogue	213
2. Méthode de Taylor	214
3. Précision sur les valeurs des teneurs en phases	215

#### 1. METHODE DE BOGUE

Cette méthode suppose que le ciment contient 6 phases majeures ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ,  $C\bar{S}H_2$ ,  $C\bar{C}$ ) de stœchiométries connues, ces phases étant elles-mêmes constituées de 6 oxydes différents [DELOYE 1991]. Le tableau B.1 donne les teneurs en oxydes de chacune des phases.

**Tableau B.1.** Teneurs massiques en oxydes des phases selon Bogue (en %)

	C	S	A	F	$\bar{S}$	$\bar{C}$	Total
$C_3S$	73,7	26,3	0	0	0	0	100,0
$C_2S$	65,1	34,9	0	0	0	0	100,0
$C_3A$	62,3	0	37,7	0	0	0	100,0
$C_4AF$	46,2	0	21,0	32,9	0	0	100,0
$C\bar{S}H_2$	32,6	0	0	0	46,5	0	100,0
$C\bar{C}$	56,0	0	0	0	0	44,0	100,0

On a alors, sous forme matricielle :

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \varphi_C \\ \varphi_S \\ \varphi_A \\ \varphi_F \\ \varphi_{\bar{S}} \\ \varphi_{\bar{C}} \end{pmatrix}}_O = \underbrace{\begin{pmatrix} 0,737 & 0,651 & 0,623 & 0,462 & 0,326 & 0,560 \\ 0,263 & 0,349 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,377 & 0,210 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,329 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0,465 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,440 \end{pmatrix}}_M \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} \varphi_{C_3S} \\ \varphi_{C_2S} \\ \varphi_{C_3A} \\ \varphi_{C_4AF} \\ \varphi_{C\bar{S}H_2} \\ \varphi_{C\bar{C}} \end{pmatrix}}_\Phi \quad (B.1)$$

où  $\varphi_i$  est la teneur du ciment en oxyde ou en phase i (en g/g).

Si l'on connaît les teneurs du ciment en oxydes, les teneurs en phases se calculent donc en inversant le système précédent, ce qui donne, sous forme matricielle :

$$\Phi = M^{-1} \cdot O \quad (B.2)$$

et sous forme développée :

$$\begin{cases} \varphi_{C_3S} = 4,072 \cdot \varphi_C - 7,6 \cdot \varphi_S - 6,718 \cdot \varphi_A - 1,430 \cdot \varphi_F - 2,852 \cdot \varphi_{\bar{S}} - 5,188 \cdot \varphi_{\bar{C}} \\ \varphi_{C_2S} = -3,072 \cdot \varphi_C + 8,6 \cdot \varphi_S + 5,068 \cdot \varphi_A + 1,079 \cdot \varphi_F + 2,151 \cdot \varphi_{\bar{S}} + 3,914 \cdot \varphi_{\bar{C}} \\ \varphi_{C_3A} = 2,650 \cdot \varphi_A - 1,692 \cdot \varphi_F \\ \varphi_{C_4AF} = 3,043 \cdot \varphi_F \\ \varphi_{\bar{C}SH_2} = 2,150 \cdot \varphi_{\bar{S}} \\ \varphi_{\bar{C}\bar{C}} = 2,274 \cdot \varphi_{\bar{C}} \end{cases} \quad (B.3)$$

## 2. METHODE DE TAYLOR

Cette méthode est identique, sur le principe, à celle de Bogue. Toutefois, Taylor tente de prendre en compte le fait que les stœchiométries des quatre phases majeures du ciment ne sont pas rigoureusement celles de  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$  [Taylor 1989]. L'analyse de plusieurs ciments courants lui a montré que ces quatre phases contiennent toutes l'ensemble des quatre oxydes majeurs – chaux, silice, alumine et oxyde de fer – dans des proportions non négligeables. De plus, les sulfates ne sont pas présents uniquement sous forme de gypse ou d'anhydrite mais également sous forme de sulfates d'alcalins :  $K\bar{S}$  et  $N\bar{S}$ . Taylor propose donc pour chacune des phases majeures (alite<sup>1</sup>, bélite, aluminat, ferrite) une composition moyenne qui inclut l'ensemble des quatre oxydes majeurs. Le tableau B.2 donne un exemple de composition de ces phases, ainsi que la composition des sulfates et du carbonate de calcium.

**Tableau B.2.** Teneurs massiques en oxydes des phases selon Taylor (en %)

	C	S	A	F	$\bar{S}$	K	N	$\bar{C}$	autres	total
alite	72,2 <sup>2</sup>	25,2	1,0	0,5 <sup>3</sup>	0	0	0	0	1,1	100,0
bélite	63,5	31,5	2,1	0,9	0	0	0	0	2,0	100,0
aluminat	56,6	3,7	31,3	5,1	0	0	0	0	3,3	100,0
ferrite	47,5	3,6	21,9	21,4	0	0	0	0	5,6	100,0
$\bar{C}SH_2$	32,6	0	0	0	46,5	0	0	0	20,9	100,0
$K\bar{S}$	0	0	0	0	45,9	54,1	0	0	0	100,0
$N\bar{S}$	0	0	0	0	56,4		43,6	0	0	100,0
$\bar{C}\bar{C}$	56,0	0	0	0	0	0	0	44,0	0	100,0

Les quantités d'oxydes intervenant effectivement dans le calcul des teneurs en phases se calculent ensuite à partir des teneurs en oxydes du ciment : teneurs en silice et alumine

<sup>1</sup> La composition de l'alite varie légèrement avec les teneurs du ciment en oxydes de fer  $Fe_2O_3$  et de magnésium  $MgO$ .

<sup>2</sup> Dépend des teneurs du ciment en  $MgO$  et  $Fe_2O_3$

<sup>3</sup> Idem

effectivement solubles, teneurs en oxydes de soufre, de potassium et de sodium présents sous forme de sulfates en fonction des rapports  $\varphi_{\text{S}} / (\varphi_{\text{K}} + \varphi_{\text{N}})$  et  $\varphi_{\text{K}} / \varphi_{\text{N}}$ , teneur en chaux après soustraction de la teneur en chaux libre. Les teneurs des autres oxydes ne sont pas modifiées. Le calcul des 8 teneurs en phases du ciment se fait alors, comme pour la formule de Bogue, sous forme matricielle en faisant le produit de l'inverse de la matrice M, « transposée » des colonnes 2 à 9 (C à  $\overline{\text{C}}$ ) du tableau B.2, par le vecteur O constitué des 8 teneurs en oxydes calculées précédemment.

Cette méthode est valable pour des ciments dont le rapport massique A/F est compris entre 1 et 4. Pour des rapports inférieurs à 1 ou supérieurs à 4, Taylor considère qu'il ne se forme pas d'aluminate tricalcique ou d'alumino-ferrite tetracalcique respectivement et propose un calcul modifié.

### 3. PRECISION SUR LES VALEURS DES TENEURS EN PHASES

Pour chacune des méthodes utilisées – Taylor ou Bogue –, les teneurs en phases calculées sont entachées d'incertitudes qui proviennent des incertitudes sur les teneurs en oxydes du ciment. Si l'on nomme A la matrice inverse de la matrice M intervenant dans le calcul des teneurs en phases ( $A = M^{-1}$ ), le calcul des phases se fait comme suit :

$$\varphi_i = \sum_j A_{ij} \cdot O_j \quad (\text{B.4})$$

où  $\varphi_i$  est la teneur du ciment en phase i,  
 $A_{ij}$  l'élément de la  $i^{\text{ème}}$  ligne et de la  $j^{\text{ème}}$  colonne de la matrice A,  
 $O_j$  la teneur du ciment en oxyde j.

Les teneurs du ciment en oxydes étant non corrélées, l'incertitude sur  $\varphi_i$  se calcule comme suit<sup>4</sup> :

$$\delta\varphi_i = \sqrt{\sum_j \left( \frac{\partial\varphi_i}{\partial O_j} \cdot \delta O_j \right)^2} = \sqrt{\sum_j (A_{ij} \cdot \delta O_j)^2} \quad (\text{B.5})$$

où  $\delta\varphi_i$  est l'incertitude sur la teneur  $\varphi_i$  du ciment en phase i,  
 $\delta O_j$  l'incertitude sur la teneur  $O_j$  du ciment en oxyde j.

Ces incertitudes sont de l'ordre de 1 % (absolu) – voire moins – sur les teneurs en aluminates et en gypse mais peuvent dépasser 7 % (absolus) sur les teneurs en silicates !

<sup>4</sup> Voir chapitre II paragraphe 2.1 Incertitudes sur les résultats d'essais



## ANNEXE C

-

### COMPOSITIONS DES MELANGES TESTES

Les compositions et les noms<sup>1</sup> des bétons et mortiers à base de calcaire du Boulonnais sont donnés dans le tableau C.1. Les teneurs en air de ces formules n'ayant pas été mesurées, les compositions données ne concernent que les teneurs en matières sèches ou humides. Le tableau C.2 donne l'équivalent pour les pâtes de pouzzolane et de chaux.

**Tableau C.1.** Compositions des bétons et mortiers (à base de granulats du Boulonnais)

nom	G <sub>b</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	g <sub>b</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	s <sub>b</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	c [kg/m <sup>3</sup> ]	a <sup>2</sup> [kg/m <sup>3</sup> ]	a/c [g/g]	e [kg/m <sup>3</sup> ]	e/c [g/g]	es.sp <sup>3</sup> /c [%]
c <sub>a</sub> 30	701	468	580	530	-	-	159	0,30	1,1%
c <sub>a</sub> 35	729	485	607	455	-	-	159	0,35	0,7%
c <sub>a</sub> 35m	-	-	1635	542	-	-	195	0,35	1,9%
c <sub>a</sub> 35nm	662	441	545	543	-	-	190	0,35	2,0%
c <sub>a</sub> 45	695	463	574	438	-	-	197	0,45	-
c <sub>a</sub> 55	746	497	616	331	-	-	182	0,55	-
c <sub>a</sub> 55nm	748	499	617	329	-	-	181	0,55	-
c <sub>a</sub> 65	772	509	633	275	-	-	179	0,65	-
c <sub>a</sub> 45fc20	698	466	578	396	79	0,20	178	0,45	0,5%
c <sub>a</sub> 30fs <sub>a</sub> 05	720	481	599	475	24	0,05	142	0,30	1,2%
c <sub>a</sub> 30fs <sub>a</sub> 10	702	467	583	484	48	0,10	145	0,30	1,8%
c <sub>a</sub> 30fs <sub>a</sub> 30	675	450	555	453	136	0,30	136	0,30	2,5%
c <sub>a</sub> 35fs <sub>a</sub> 20	715	477	594	453	91	0,20	159	0,35	2,5%
c <sub>a</sub> 45fs <sub>a</sub> 05	670	447	554	455	23	0,05	205	0,45	-
c <sub>a</sub> 45fs <sub>a</sub> 10	755	504	625	344	34	0,10	155	0,45	1,2%
c <sub>a</sub> 45fs <sub>a</sub> 20	751	501	622	323	65	0,20	145	0,45	1,8%
c <sub>a</sub> 45fs <sub>a</sub> 30	728	485	603	334	100	0,30	150	0,45	2,0%
c <sub>a</sub> 55fs <sub>a</sub> 20	740	493	610	307	61	0,20	169	0,55	1,0%
c <sub>a</sub> 65fs <sub>a</sub> 05	754	503	623	282	14	0,05	183	0,65	-
c <sub>a</sub> 65fs <sub>a</sub> 10	728	485	602	300	30	0,10	195	0,65	-
c <sub>a</sub> 65fs <sub>a</sub> 30	710	474	587	295	89	0,30	192	0,65	0,6%
c <sub>a</sub> 35fs <sub>b</sub> 10	747	498	622	397	40	0,10	139	0,35	2,0%
c <sub>a</sub> 55fs <sub>b</sub> 10	740	493	611	324	32	0,10	178	0,55	0,5%
c <sub>a</sub> 35fs <sub>c</sub> 10	750	500	621	395	39	0,10	138	0,35	2,0%
c <sub>a</sub> 55fs <sub>c</sub> 10	745	497	615	319	32	0,10	175	0,55	0,5%
c <sub>a</sub> 35fs <sub>d</sub> 10	750	500	621	395	39	0,10	138	0,35	2,0%
c <sub>a</sub> 55fs <sub>d</sub> 10	743	491	617	322	32	0,10	177	0,55	0,2%

<sup>1</sup> Pour la nomenclature, se reporter au chapitre II § 1.2.1.

<sup>2</sup> L'indicateur de l'éventuelle addition minérale utilisée apparaît dans le nom de la formule concernée. Pour la signification de ces indicateurs, se reporter au chapitre II § 1.1 ou à l'annexe A.

<sup>3</sup> Extrait sec du superplasifiant.



**Tableau C.1. (suite)** Compositions des bétons et mortiers (à base de granulats du Boulonnais)

nom	G <sub>b</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	g <sub>b</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	s <sub>b</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	c [kg/m <sup>3</sup> ]	a [kg/m <sup>3</sup> ]	a/c [g/g]	e [kg/m <sup>3</sup> ]	e/c [g/g]	es.sp/c [%]
c <sub>a</sub> 30cv <sub>a</sub> 10	678	452	563	510	51	0,10	153	0,30	2,5%
c <sub>a</sub> 30cv <sub>a</sub> 20	698	465	579	442	88	0,20	133	0,30	2,5%
c <sub>a</sub> 35cv <sub>a</sub> 30	653	435	542	459	138	0,30	161	0,35	2,5%
c <sub>a</sub> 45cv <sub>a</sub> 10	752	502	623	344	34	0,10	155	0,45	0,5%
c <sub>a</sub> 45cv <sub>a</sub> 20	750	500	622	326	65	0,20	147	0,45	0,7%
c <sub>a</sub> 45cv <sub>a</sub> 30	753	502	626	302	91	0,30	136	0,45	1,3%
c <sub>a</sub> 45cv <sub>a</sub> 50	713	475	592	317	158	0,50	143	0,45	1,4%
c <sub>a</sub> 55cv <sub>a</sub> 30	791	527	655	246	74	0,30	135	0,55	1,2%
c <sub>a</sub> 65cv <sub>a</sub> 10	739	492	609	298	30	0,10	194	0,65	0,5%
c <sub>a</sub> 65cv <sub>a</sub> 20	739	493	612	276	55	0,20	179	0,65	-
c <sub>a</sub> 65cv <sub>a</sub> 50	679	453	561	296	148	0,50	192	0,65	-
c <sub>a</sub> 30cv <sub>b</sub> 10	712	475	592	473	47	0,10	142	0,30	2,5%
c <sub>a</sub> 35cv <sub>b</sub> 30	688	458	573	419	126	0,30	147	0,35	2,5%
c <sub>a</sub> 45cv <sub>b</sub> 10	754	502	624	343	34	0,10	154	0,45	1,6%
c <sub>a</sub> 45cv <sub>b</sub> 20	754	503	626	314	63	0,20	141	0,45	2,0%
c <sub>a</sub> 45cv <sub>b</sub> 30	712	474	590	350	105	0,30	158	0,45	2,0%
c <sub>a</sub> 45cv <sub>b</sub> 50	646	430	536	379	189	0,50	170	0,45	2,5%
c <sub>a</sub> 55cv <sub>b</sub> 30	735	490	609	297	89	0,30	163	0,55	1,5%
c <sub>a</sub> 65cv <sub>b</sub> 10	735	490	609	297	30	0,10	193	0,65	-
c <sub>a</sub> 65cv <sub>b</sub> 20	723	482	598	295	59	0,20	192	0,65	-
c <sub>a</sub> 65cv <sub>b</sub> 50	676	451	560	297	149	0,50	193	0,65	-
c <sub>a</sub> 35cv <sub>c</sub> 20	686	458	570	448	90	0,20	157	0,35	2,0%
c <sub>a</sub> 55cv <sub>c</sub> 20	749	500	622	297	59	0,20	163	0,55	1,2%
c <sub>a</sub> 35cv <sub>d</sub> 20	685	457	570	449	90	0,20	157	0,35	2,0%
c <sub>a</sub> 55cv <sub>d</sub> 20	752	501	622	295	59	0,20	163	0,55	1,2%
c <sub>a</sub> 35cv <sub>e</sub> 20	683	456	568	448	90	0,20	157	0,35	2,5%
c <sub>a</sub> 55cv <sub>e</sub> 20	752	501	622	296	59	0,20	163	0,55	1,2%
c <sub>b</sub> 25	713	476	594	547	-	-	137	0,25	2,5%
c <sub>b</sub> 45	814	543	676	296	-	-	133	0,45	-
c <sub>b</sub> 45fs <sub>a</sub> 10	757	505	625	344	34	0,10	155	0,45	0,8%
c <sub>b</sub> 45cv <sub>a</sub> 20	761	508	628	322	64	0,20	145	0,45	0,5%
c <sub>b</sub> 45fc20	697	465	578	397	79	0,20	179	0,45	0,5%

**Tableau C.2.** Compositions des échantillons de pâtes de pouzzolane et de chaux

nom	x <sup>4</sup> [g]	z <sup>5</sup> [g]	e <sup>6</sup> [g]	soude <sup>7</sup> [g]	potasse [g]	es.sp <sup>8</sup> /x [%]	x/z	e/(x+z)
xf <sub>s</sub> <sub>a</sub> -p1	676	437	1002	-	-	-	1,55	0,9
xf <sub>s</sub> <sub>a</sub> -p2	992	640	979	9,4	9,8	2,5 %	1,55	0,6
xf <sub>s</sub> <sub>a</sub> -p3	811	523	1068	6,4	25,7	0,8 %	1,55	0,8
autres <sup>9</sup>	768	480	1124	6,7	31,4	-	1,60	0,9

<sup>4</sup> Chaux éteinte Ca(OH)<sub>2</sub>.<sup>5</sup> L'indicateur de l'addition minérale utilisée apparaît dans le nom de la pâte. Pour la signification de ces indicateurs, se reporter au chapitre II § 1.1 ou à l'annexe A.<sup>6</sup> Eau apportée, non comprise l'eau de constitution de la chaux éteinte, de la soude et de la potasse.<sup>7</sup> Soude et potasse en pastilles.<sup>8</sup> Extrait sec du superplaisifiant.<sup>9</sup> xf<sub>s</sub><sub>a</sub>, xf<sub>s</sub><sub>c</sub>, xf<sub>s</sub><sub>d</sub>, xcv<sub>a</sub>, xcv<sub>b</sub>, xcv<sub>c</sub>, xcv<sub>d</sub> et xcv<sub>e</sub>.

## ANNEXE D

-

### MESURE DE L'ELEVATION DE TEMPERATURE ET DU DEGAGEMENT DE CHALEUR DANS UN BETON PLACE EN CONDITIONS ADIABATIQUES<sup>1</sup>

<b>1. Généralités</b>	<b>219</b>
1.1 Objet	219
1.2 Domaine d'application	219
1.3 Principe	220
<b>2. Mesure de l'élévation de température en conditions adiabatiques</b>	<b>220</b>
2.1 Appareillage	220
2.2 Mode opératoire	221
2.3 Corrections à apporter dans l'exploitation des résultats	225
<b>3. Détermination de la courbe de dégagement de chaleur</b>	<b>230</b>
<b>4. Précision des résultats</b>	<b>230</b>

## 1. GENERALITES

### 1.1 Objet

Le présent document a pour objet de spécifier la méthode de détermination des courbes d'élévation de température et de dégagement de chaleur dans un béton placé en conditions adiabatiques, en utilisant un calorimètre de type C.E.R.I.L.H. ou équivalent.

### 1.2 Domaine d'application

Il est proposé d'appliquer la présente méthode à tout béton ou micro-béton, constitué de granulats ( $D > 10$  mm), de sable, de ciment et d'eau, et pouvant contenir des adjuvants (accélérateur, retardateur, réducteur d'eau, entraîneur d'air, ...) ou des additions minérales (fumée de silice, cendre volante, laitier, fines calcaires, filler siliceux, ...).

---

<sup>1</sup> Cette annexe a été rédigée sous la forme d'un projet de mode opératoire, en suivant un plan similaire à celui de la norme NF P 15-436 relative à l'essai semi-adiabatique sur mortier de Langavant. Elle s'inspire d'un document, réalisé entre autres par E. Gautier, intitulé « Mode d'utilisation d'un calorimètre adiabatique de type C.E.R.I.L.H. » établi le 31 mai 1978 par le Centre d'Etudes et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydrauliques.

### **1.3 Principe**

Le principe consiste à :

- réaliser un échantillon ayant une composition, par unité de volume, identique à celle du béton considéré,
- introduire cet échantillon, aussitôt après le gâchage, dans un calorimètre adiabatique, de sorte qu'il ne puisse s'échauffer que par la chaleur dégagée par les réactions chimiques se déroulant en son sein, et qu'aucune quantité de chaleur ne soit échangée avec le milieu extérieur,
- mesurer l'élévation de température de l'échantillon jusqu'à l'échéance souhaitée.

Cependant, le calorimètre est ainsi fait qu'une partie de ce dernier, ainsi que la boîte contenant l'échantillon de béton, se trouvent à l'intérieur de l'enceinte adiabatique. Ces éléments possèdent leurs propres capacités thermiques et vont donc accumuler une partie de la chaleur dégagée dans l'échantillon. Par conséquent, pour obtenir une élévation de température identique à celle que l'on aurait en conditions strictement adiabatiques, on retire de l'échantillon une quantité de granulats ayant une capacité thermique égale à celle du calorimètre et de la boîte. L'ensemble des éléments se trouvant à l'intérieur de l'enceinte adiabatique a ainsi la même capacité thermique que l'échantillon du départ. En outre, en choisissant ces granulats parmi ceux ayant les plus grandes dimensions, cette démarche n'entraîne aucune modification du milieu d'hydratation car les gros granulats, qui ont une faible surface spécifique, ne jouent, surtout durant les premiers jours, qu'un rôle d'accumulateur de chaleur, et sont inertes vis-à-vis des réactions chimiques<sup>2</sup>.

La courbe de dégagement de chaleur s'obtient en multipliant l'élévation de température par la capacité thermique du béton.

## **2. MESURE DE L'ELEVATION DE TEMPERATURE EN CONDITIONS ADIABATIQUES**

### **2.1 Appareillage**

#### **2.1.1 Calorimètre et chaîne d'acquisition de la température**

Le calorimètre est un calorimètre adiabatique (de type C.E.R.I.L.H. ou équivalent) accompagné de sa chaîne d'acquisition de température (graphique ou numérique). La précision de la chaîne d'acquisition doit être de 0,1 °C et couvrir, au moins, l'échelle de 10 °C à 90 °C.

#### **2.1.2 Boîte**

Elle est destinée à recevoir la gâchée de béton afin de constituer une éprouvette.

---

<sup>2</sup> C'est la raison pour laquelle cette méthode ne peut s'appliquer aux mortiers qui ne possèdent pas, dans leur composition, de granulats de grandes dimensions. Dans le cas des bétons, le retrait des gros granulats de la formule rend le mélange plus fluide, ce qui peut provoquer des phénomènes de ségrégation qui n'altèrent cependant pas de façon significative le dégagement de chaleur du béton.

Elle est constituée d'un récipient cylindrique et d'un couvercle. Elle est réalisée en fer blanc et ses soudures sont effectuées électriquement. Elle a un diamètre de 130 mm et une profondeur de 165 mm. Le couvercle est muni en son centre, d'un tube dit "plongeant", de longueur suffisante pour atteindre le cœur de l'éprouvette. Le tube est fixé au couvercle à l'aide de deux pièces en laiton.

La boîte doit être étanche à la vapeur d'eau. L'étanchéité est assurée par l'application d'une couche de graisse de silicone entre le corps de la boîte et le couvercle, celui-ci étant maintenu par trois broches de serrage disposées à 120 °.

## 2.2 Mode opératoire

Pour effectuer l'essai, il faut :

- un calorimètre adiabatique destiné à recevoir l'éprouvette,
- une boîte destinée à contenir le béton, accompagnée de ses broches de serrage,
- un malaxeur à béton d'une capacité de 3 à 4 litres,
- un thermomètre.

### 2.2.1 Préparation

La température de la salle d'essai est fixée à  $20 \pm 2$  °C. Le calorimètre est mis à la température de la salle d'essai avant de lancer la fabrication du béton.

Pour la constitution du couvercle de la boîte, un tube plongeur est fixé, à l'aide des pièces en laiton prévues à cet effet, sur un couvercle percé, l'étanchéité des contacts entre ce dernier et les pièces en laiton étant assurée par une mince couche de graisse de silicone. La partie du couvercle venant en contact avec la boîte est, elle-même, enduite de graisse de silicone.

La boîte, le couvercle (enduit de silicone), les broches de serrage et la vis de fixation sont ensuite pesés à 0,5 g près.

### 2.2.2 Composition de l'échantillon de béton

Le volume utile de la boîte s'élève à 1700 cm<sup>3</sup> environ.

La correction évoquée au paragraphe 1.3 a pour conséquence de réduire sensiblement le volume de l'échantillon à tester. Pour éviter de tester un échantillon inutilement petit, on considère un échantillon initial ayant un volume  $V^0$  supérieur au volume utile  $V_b$  de la boîte et tel que, une fois la correction effectuée, l'échantillon obtenu remplisse approximativement le volume utile de la boîte. L'écart volumique  $\Delta V$  est égal au volume qu'occuperait une quantité de gros granulats ayant une capacité thermique égale à celle des accessoires (calorimètre et matériels inertes) :

$$V^0 = V_b + \Delta V = V_b + \frac{C_{acc}^{th}}{\rho_G \cdot c_G^{th}} \quad (D.1)$$

où  $V^0$  est le volume de l'échantillon initial (en cm<sup>3</sup>),  
 $V_b$  le volume utile de la boîte (en cm<sup>3</sup>),  
 $\Delta V$  l'écart volumique lié à la correction (en cm<sup>3</sup>),  
 $C_{acc}^{th}$  la capacité thermique des accessoires (calorimètre et matériels inertes) (en J/K),  
 $\rho_G$  la masse volumique des gros granulats (en g/cm<sup>3</sup>),

$c_G^{th}$  leur capacité thermique massique<sup>3</sup> (en J/K/g).

Le calcul de la capacité thermique  $C_{acc}^{th}$  se fait en ajoutant à la capacité thermique propre du calorimètre les capacités thermiques de la boîte, de son couvercle, de ses broches de serrage et de la vis de fixation. Ces dernières se calculent en multipliant les masses de ces éléments par leurs capacités thermiques massiques respectives, qu'on prend, pour simplifier, toutes égales à celle de l'acier (0,5 J/K/g). On a donc :

$$C_{acc}^{th} = C_{cal}^{th} + 0,5 \cdot (m_{boite} + m_{couvercle} + m_{broches} + m_{vis}) \quad (D.2)$$

où  $C_{cal}^{th}$  est la capacité thermique du calorimètre (en J/K),  
 $m_i$  sont les masses de la boîte, du couvercle, des broches et de la vis (en g).

Le calcul de la composition de l'échantillon fictif est alors :

$$m_i^0 = m_i \cdot \frac{V^0}{1000} \quad (D.3)$$

où  $m_i^0$  est la quantité de constituant i dans l'échantillon initial (en g),  
 $m_i$  la teneur du béton en constituant i (en kg/m<sup>3</sup>),  
 $V^0$  le volume de l'échantillon initial (en cm<sup>3</sup>).

L'éprouvette à gâcher, de volume  $V_b$ , est constituée des matériaux de l'échantillon initial auxquels on a retiré une quantité  $\Delta m$  (en g) de gros granulats correspondant au volume  $\Delta V$  :

$$\Delta m = \rho_G \cdot \Delta V = \frac{C_{acc}^{th}}{c_G^{th}} \quad (D.4)$$

D'où les quantités de l'échantillon à gâcher :

$$\begin{cases} m_G^{gâché} = m_G^0 - \Delta m \\ \forall i \neq G, m_i^{gâché} = m_i^0 \end{cases} \quad (D.5)$$

Il peut arriver que la masse  $\Delta m$  excède la quantité de gros granulats obtenue à l'issue du calcul de la composition de l'échantillon fictif. Il suffit alors de réduire également la quantité de granulats moyens de telle sorte que l'ensemble des granulats considérés aient une capacité thermique totale égale à la capacité thermique des éléments inertes :

$$c_G^{th} \cdot \Delta m_G + c_g^{th} \cdot \Delta m_g = C_{acc}^{th} \quad (D.6)$$

Or

$$\Delta m_G = m_G^0 \quad (D.7)$$

D'où

$$\Delta m_g = \frac{C_{acc}^{th} - c_G^{th} \cdot m_G^0}{c_g^{th}} \quad (D.8)$$

N.B. : Si la capacité thermique massique des granulats moyens est identique à celle des gros granulats, cela revient à réduire l'ensemble des granulats de la quantité  $\Delta m$ .

<sup>3</sup> Pour des granulats calcaires ou dolomitiques, on prendra une valeur de 0,84 J/°C/g ; dans le cas de granulats siliceux, 0,75 J/°C/g. Si la nature des granulats n'est pas connue, on prendra la valeur moyenne 0,80 J/°C/g.

**Exemple n° 1 :**

La composition et les constituants du béton sont présentés dans le tableau suivant :

constituants	$m_i$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\rho_i$ (g/cm <sup>3</sup> )	$c_i^{th}$ (J/K/g)
gros granulats	800	2,7	0,84
granulats moyens	400	2,7	0,84
sable	600	2,7	0,84
ciment	400	3,1	0,75
eau	185	1,0	4,19

- Calcul du volume  $\Delta V$

Les masses des accessoires et la capacité thermique du calorimètre sont :

$$m_{\text{boite}} + m_{\text{couvercle}} = 410 \text{ g}$$

$$m_{\text{broches}} = 98 \text{ g}$$

$$m_{\text{vis}} = 48 \text{ g}$$

$$C_{\text{cal}}^{th} = 1342 \text{ J/K}$$

La capacité thermique de l'ensemble des éléments inertes vaut donc :

$$C_{\text{acc}}^{th} = 1342 + 0,5 \cdot (410 + 98 + 48) = 1620 \text{ J/K}$$

On en déduit le volume et la masse équivalents de gros granulats :

$$\Delta V = 1620 / 0,84 / 2,7 = 714 \text{ cm}^3$$

$$\Delta m = 1620 / 0,84 = 1929 \text{ g}$$

- Calcul de la composition de l'échantillon à tester

Le volume de l'échantillon initial vaut :

$$V^0 = 1700 + 714 = 2414 \text{ cm}^3$$

On en déduit les quantités de matériaux de l'échantillon fictif et de l'échantillon à gâcher :

constituants	échantillon initial	$\Delta m$	échantillon à gâcher
gros granulats	1931 g	- 1929 g	2 g
granulats moyens	966 g	-	966 g
sable	1448 g	-	1448 g
ciment	966 g	-	966 g
eau	447 g	-	447 g

**Exemples n° 2 et 2 bis :**

Prenons les mêmes matériels et constituants, mais une composition du béton différente :

constituants	$m_i$ (kg/m <sup>3</sup> )
gros granulats	740
granulats moyens	370
sable	690
ciment	400
eau	185

- Calcul du volume  $\Delta V$

Il volume  $\Delta V$  vaut toujours 714 cm<sup>3</sup> et correspond toujours à une masse  $\Delta m = 1929 \text{ g}$  de gros granulats.

- Calcul de la composition de l'échantillon à gâcher

Le volume de l'échantillon initial vaut encore 2414 cm<sup>3</sup>, d'où :

constituants	échantillon initial
gros granulats	1786 g
granulats moyens	893 g
sable	1666 g
ciment	966 g
eau	447 g

Dans cet exemple,  $\Delta m$  est supérieure à la quantité de gros granulats dans l'échantillon initial et la capacité thermique massique des granulats moyens est identique à celle des gros granulats. La correction s'effectue donc sur la totalité des gros granulats complétée par une partie des moyens :

constituants	échantillon initial	correction	échantillon à gâcher
gros granulats	1786 g	– 1786 g	-
granulats moyens	893 g	– 143 g	750 g
sable	1666 g	-	1666 g
ciment	966 g	-	966 g
eau	447 g	-	447 g

Supposons maintenant que les granulats moyens aient une capacité thermique différente de celle des gros : 0,75 J/K/g.  $\Delta m_g$  vaut alors :

$$\Delta m_g = \frac{0,84}{0,75} \cdot (1929 - 1786) = 160 \text{ g}$$

Ce qui donne les compositions suivantes :

constituants	échantillon initial	correction	échantillon à gâcher
gros granulats	1786 g	– 1786 g	-
granulats moyens	893 g	– 160 g	733 g
sable	1666 g	-	1666 g
ciment	966 g	-	966 g
eau	447 g	-	447 g

### 2.2.3 Gâchée

Les constituants du béton, le malaxeur et les autres instruments venant en contact avec le béton doivent être à la température de la salle d'essai.

Les constituants de l'éprouvette sont pesés à 0,5 g près. Les récipients destinés à contenir l'eau ou les adjuvants liquides sont séchés, "mouillés" avec le liquide à peser, puis vidés (secoués énergiquement) avant pesage du liquide. En cas d'emploi d'un plastifiant ou d'un fluidifiant, celui-ci est séparé en deux récipients contenant respectivement 1/3 et 2/3 de la quantité totale.

Le malaxage se fait en respectant les étapes suivantes :

- malaxer les solides à sec pendant 1 mn,
- ajouter l'eau et lancer le chronomètre du calorimètre pour marquer le début de l'essai,
- malaxer pendant 2 mn,
- en cas d'emploi d'un plastifiant ou d'un fluidifiant, 1/3 est introduit avec l'eau, le reste l'étant une minute après<sup>4</sup>.

### 2.2.4 Placement de l'éprouvette et mise en marche du calorimètre

Aussitôt après la gâchée, il faut :

- introduire la totalité du béton gâché dans la boîte ; la pâte de ciment et le sable demeurant sur la pale et les parois du malaxeur après versement doivent être, dans la mesure du possible, soigneusement récupérés à l'aide d'une raclette en caoutchouc et introduits dans la boîte,
- mesurer la température initiale du béton  $\theta_{\text{éch}}(0)$  dans la boîte<sup>5</sup>,

<sup>4</sup> Les séquences d'introduction de l'adjuvant peuvent être adaptées.

<sup>5</sup> La température initiale du béton dans la boîte est presque systématiquement légèrement supérieure à celle des constituants avant malaxage (de 0,5 à 2 °C suivant la durée du malaxage), en raison de la chaleur dégagée lors

- fermer la boîte à l'aide du couvercle,
- peser la boîte fermée (masse  $M_0$ ),
- noter la température initiale  $\theta_{cal}(0)$  du calorimètre,
- mettre les broches de serrage en place et placer l'éprouvette dans le calorimètre,
- mettre ce dernier en marche et lancer l'enregistrement de temps et de température, l'introduction de l'eau dans le mélange des matériaux solides étant pris comme origine des temps.

La gâchée et la mise en place de l'éprouvette ne doivent pas être effectuées en plus de 10 mn.

### 2.2.5 Arrêt de l'essai

A la fin de l'essai, le calorimètre est arrêté. L'éprouvette en est retirée, puis pesée une fois les broches de serrage enlevées (masse  $M_1$ ).

## 2.3 Corrections à apporter dans l'exploitation des résultats

### 2.3.1 Correction de la composition du béton due à la perte de matériaux pendant le coulage

Bien que faible, la perte de matériaux (pâte et sable) dans le malaxeur au moment du coulage entraîne une modification de la composition de l'échantillon testé, et donc de la formule de béton qui lui correspond.

La première opération consiste à déterminer la quantité de matériaux laissée dans le malaxeur. On l'obtient par différence entre la somme des masses des matériaux gâchés, de la boîte et du couvercle et celle de la boîte fermée contenant l'échantillon avant essai ( $M_0$ ) :

$$\Delta m^{\text{pertes}} = \left( m_{\text{boîte}} + m_{\text{couvercle}} + \sum_{i=\text{constituants}} m_i^{\text{gâché e}} \right) - M_0 \quad (\text{D.9})$$

La matière perdue est constituée de pâte et de sable. On fait les hypothèses suivantes :

- la pâte et le sable représentent respectivement 75 % et 25 % de la matière perdue,
- la pâte perdue a la même composition que celle du béton étudié,
- si la partie sableuse du béton est constituée de différents sables, ils apparaissent dans les mêmes proportions dans la partie sableuse de la matière perdue,

Cela permet de déterminer les proportions des différents constituants de la matière perdue :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{pour les constituants de la pâte, } \Delta m_i^{\text{pertes}} = 0,75 \cdot \Delta m^{\text{pertes}} \cdot \frac{m_i}{\sum_{j \in \text{pâte}} m_j} \\ \text{pour les sables, } \Delta m_i^{\text{pertes}} = 0,25 \cdot \Delta m^{\text{pertes}} \cdot \frac{m_i}{\sum_{j \in \text{sables}} m_j} \end{array} \right. \quad (\text{D.10})$$

où  $\Delta m_i^{\text{pertes}}$  est la quantité de constituant  $i$  perdue pendant le coulage (en g),  
 $\Delta m^{\text{pertes}}$  la quantité totale de matière perdue pendant le coulage (en g),  
 $m_i$  la teneur du béton en constituant  $i$  (en  $\text{kg/m}^3$ ).

de la mise en contact de l'eau et du ciment (chaleur de mouillage) et du frottement particules/particules ou particules/ustensiles durant le malaxage.



On peut alors calculer les quantités de matière présentes dans l'échantillon testé :

$$m_i^{\text{é ch}} = m_i^{\text{gâché e}} - \Delta m_i^{\text{pertes}} \quad (\text{D.11})$$

où  $m_i^{\text{é ch}}$  est la quantité de constituant  $i$  dans l'échantillon testé (en g).

La composition correspondante (en  $\text{kg/m}^3$ ) du béton s'obtient alors en ajoutant aux quantités de l'échantillon testé celles de moyens et gros granulats de la correction ( $\Delta m_g$  et  $\Delta m_G$ ), et en effectuant une « règle de 3 » :

$$\begin{cases} m_G^c = (m_G^{\text{é ch}} + \Delta m_G) \cdot \frac{V}{V^{\text{é ch}}} \\ m_g^c = (m_g^{\text{é ch}} + \Delta m_g) \cdot \frac{V}{V^{\text{é ch}}} \\ \forall i \neq g, i \neq G, m_i^c = m_i^{\text{é ch}} \cdot \frac{V}{V^{\text{é ch}}} \end{cases} \quad (\text{D.12})$$

avec

$$\begin{cases} V^{\text{é ch}} = \sum_{i=\text{constituants}} \left( \frac{m_i^{\text{é ch}}}{\rho_i} \right) + \frac{\Delta m_g}{\rho_g} + \frac{\Delta m_G}{\rho_G} \\ V = \sum_{i=\text{constituants}} \left( \frac{m_i}{\rho_i} \right) \end{cases} \quad (\text{D.13})$$

où  $m_i^c$  est la teneur corrigée du béton en constituant  $i$  (en  $\text{kg/m}^3$ ),  
 $\rho_i$  sa masse volumique (en  $\text{g/cm}^3$ ),  
 $m_i^{\text{é ch}}$  la quantité de constituant  $i$  dans l'échantillon testé (en g),  
 $m_i$  la teneur du béton en constituant  $i$  (en  $\text{kg/m}^3$ ),  
 $V^{\text{é ch}}$  le volume de l'échantillon fictif prenant en compte les quantités effectivement gâchées (en  $\text{cm}^3$ ),  
 $V$  le volume de constituants liquide et solide dans le béton (en  $\text{l/m}^3$ ).

### Exemple

On reprend les matériels et matériaux de l'exemple n° 1 du paragraphe 2.2.2. La somme des masses de la boîte et du couvercle et des matériaux à tester vaut :

$$M = 410 + (2 + 966 + 1448 + 966 + 447) = 4239 \text{ g}$$

La pesée immédiatement avant essai a donné  $M_0 = 4191 \text{ g}$ . La masse des matériaux perdus dans le malaxeur vaut donc :

$$\Delta m = M - M_0 = 48 \text{ g}$$

Elle se décompose en 12 g de sable (25 %) et 36 g de pâte (75 %) qui se décomposent en :

$$\begin{cases} \Delta m_c^{\text{pertes}} = 36 \cdot \frac{966}{966 + 447} = 25 \text{ g} \\ \Delta m_e^{\text{pertes}} = 36 \cdot \frac{447}{966 + 447} = 11 \text{ g} \end{cases}$$

où  $\Delta m_c$  et  $\Delta m_e$  sont respectivement les pertes en ciment et en eau. La nouvelle composition de l'échantillon testé est donc :

constituants	échantillon gâché	pertes	échantillon testé
gros granulats	2 g	-	2 g
granulats moyens	966 g	-	966 g
sable	1448 g	12 g	1436 g
ciment	966 g	25 g	941 g
eau	447 g	11 g	436 g

Par ailleurs, on a  $\Delta m = 1929$  g d'où :

$$\begin{cases} V^{\text{é ch}} = \frac{2+1929}{2,7} + \frac{966}{2,7} + \frac{1436}{2,7} + \frac{941}{3,1} + \frac{436}{1} = 2344 \text{ cm}^3 \\ V = \frac{800}{2,7} + \frac{400}{2,7} + \frac{600}{2,7} + \frac{400}{3,1} + \frac{185}{1} = 981 \text{ l / m}^3 \end{cases}$$

et

$$\begin{cases} m_G^c = (2+1929) \cdot \frac{981}{2344} = 808 \text{ kg / m}^3 \\ m_g^c = 966 \cdot \frac{981}{2344} = 404 \text{ kg / m}^3 \\ m_s^c = 1436 \cdot \frac{981}{2344} = 601 \text{ kg / m}^3 \\ m_c^c = 941 \cdot \frac{981}{2344} = 394 \text{ kg / m}^3 \\ m_e^c = 436 \cdot \frac{981}{2344} = 182 \text{ kg / m}^3 \end{cases}$$

### 2.3.2 Correction de la température initiale

En conditions adiabatiques, l'élévation de température du béton est directement proportionnelle à la quantité de chaleur dégagée par les réactions chimiques se déroulant en son sein. Ces conditions sont respectées si la température du calorimètre est en permanence égale à celle de l'échantillon, en particulier au début de l'essai. C'est la raison pour laquelle le mode opératoire de l'essai prévoit de mettre, avant gâchage, les matériaux entrant dans la composition de l'échantillon à la même température que le calorimètre, de façon à établir l'équilibre thermique recherché.

Toutefois, l'énergie mise en œuvre pendant le malaxage est suffisante pour élever légèrement la température de l'échantillon. L'équilibre thermique entre ce dernier et l'ensemble des éléments inertes peut alors ne plus être assuré, ce qui se traduit par un double transfert de chaleur entre l'échantillon et le milieu environnant : transfert passif par simple convection et transfert actif imposé par le calorimètre qui aura réagi à l'écart de température.

Dans l'exploitation des résultats de l'essai, on tient compte du premier transfert, les effets du second étant négligés. Cela se traduit par la prise en compte, dans le calcul de l'élévation du béton, d'une température initiale non pas égale à celle du béton mais à la température théorique d'équilibre entre l'échantillon et les éléments inertes :

$$\theta(0) = \frac{\theta_{\text{cal}}(0) \cdot C_{\text{acc}}^{\text{th}} + \theta_{\text{é ch}}(0) \cdot C_{\text{é ch}}^{\text{th}}}{C_{\text{acc}}^{\text{th}} + C_{\text{é ch}}^{\text{th}}} \quad (\text{D.14})$$

où  $\theta(0)$  est la température initiale utilisée dans le calcul de l'élévation de température (en °C),

$\theta_{\text{cal}}(0)$  la température initiale des éléments inertes, et donc celle du calorimètre (en °C),

$\theta_{\text{é ch}}(0)$  la température initiale de l'échantillon (en °C),

$C_{\text{acc}}^{\text{th}}$  la capacité thermique totale des éléments inertes (en J/K),

$C_{\text{é ch}}^{\text{th}}$  la capacité thermique de l'échantillon effectivement testé (en J/K).

Le calcul de la capacité thermique de l'échantillon testé se fait en effectuant la somme des capacités thermiques massiques des constituants pondérées par leurs quantités respectives dans l'échantillon :

$$C_{\text{é ch}}^{\text{th}} = \sum_{i=\text{constituants}} c_i^{\text{th}} \cdot m_i^{\text{é ch}} \quad (\text{D.15})$$

où  $c_i^{\text{th}}$  sont les capacités thermiques massiques respectives des constituants (en J/K/g),  
 $m_i^{\text{é ch}}$  leurs quantités respectives dans l'échantillon effectivement testé (en g).

### Exemple

On reprend les matériels et matériaux de l'exemple n° 1 du paragraphe 2.2.2. La température du calorimètre avant essai est 20 °C. Celle de l'échantillon est 21,2 °C.

Les pertes sont celles calculées au paragraphe précédent (2.3.1). La capacité thermique de l'échantillon testé vaut donc :

$$C_{\text{é ch}}^{\text{th}} = 0,84 \cdot (2 + 966 + 1436) + 0,75 \cdot 941 + 4,19 \cdot 436 = 4552 \text{ J/K}$$

La capacité thermique de l'ensemble des matériels inertes a été calculée au paragraphe 2.2.2 :  $C_{\text{acc}}^{\text{th}} = 1620 \text{ J/K}$ .

La température initiale utilisée dans le calcul de l'élévation de température sera donc :

$$T(0) = \frac{20 \cdot 1620 + 21,2 \cdot 4552}{1620 + 4552} = 20,9 \text{ °C}$$

## 2.3.3 Corrections liées aux pertes (ou gains) thermiques du calorimètre

### Correction de l'élévation de température

Le calorimètre peut avoir un léger défaut de son caractère adiabatique qui va se traduire par un transfert de chaleur entre le milieu environnant et l'échantillon en cours d'essai. Dans ces conditions, l'élévation de température qui se produit au cours de l'essai est la conséquence de la production de chaleur interne à laquelle s'ajoute la chaleur échangée avec l'extérieur :

$$(C_{\text{acc}}^{\text{th}} + C_{\text{é ch}}^{\text{th}}) \cdot \Delta\theta(t) = Q(t) + Q^{\text{ext}}(t) \quad (\text{D.16})$$

où  $C_{\text{é ch}}^{\text{th}}$  est la capacité thermique de l'échantillon effectivement testé (en J/K),  
 $C_{\text{acc}}^{\text{th}}$  la capacité thermique des éléments inertes (en J/K),  
 $\Delta\theta(t)$  l'élévation de température de l'échantillon à l'instant t (en °C),  
 $Q(t)$  la chaleur produite dans l'échantillon par les réactions d'hydratation jusqu'à l'échéance t (en J),  
 $Q^{\text{ext}}(t)$  la chaleur transmise à l'échantillon par le milieu environnant jusqu'à l'échéance t (en J).

Ce défaut d'adiabatisme est caractérisé par un flux de chaleur reçu par l'échantillon, et qui dépend linéairement de la température de ce dernier :

$$\phi^{\text{ext}}(t) = \frac{dQ^{\text{ext}}}{dt} = a \cdot [\theta(t) - \theta^*] \quad (\text{D.17})$$

où  $\phi^{\text{ext}}(t)$  est le flux de chaleur reçu par l'échantillon à l'instant t (en J/s),  
 $\theta(t)$  la température de l'échantillon à l'instant t (en °C),  
 $a$  un coefficient donné par l'étalonnage<sup>6</sup> (en J/s/K),  
 $\theta^*$  une température pour laquelle le flux s'annule, également donnée par l'étalonnage (en °C).

<sup>6</sup> La partie de l'étalonnage relative à la détermination du coefficient « a » consiste à placer un échantillon inerte de température connue dans le calorimètre en conditions de fonctionnement, et à mesurer la variation de sa température au cours du temps. On en déduit la valeur du flux entrant ou sortant correspondant. La valeur de « a » est déterminée par régression après avoir effectué l'opération précédente pour différentes températures de l'échantillon.

Le calcul de  $Q^{\text{ext}}$  se fait en intégrant le flux  $\varphi^{\text{ext}}$  :

$$Q^{\text{ext}}(t) = \int_0^t \varphi^{\text{ext}}(\tau) \cdot d\tau = \int_0^t a \cdot [\theta(\tau) - \theta^*] \cdot d\tau \quad (\text{D.18})$$

En pratique, on effectue l'intégration de façon discontinue :

$$Q^{\text{ext}}(t_n) = \sum_{i=0}^{n-1} \left[ a \cdot \left( \frac{\theta_{i+1} + \theta_i}{2} - \theta^* \right) \cdot (t_{i+1} - t_i) \right] \quad (\text{D.19})$$

où  $\theta_i$  est le  $i^{\text{ème}}$  enregistrement de la température en cours d'essai (en °C),  
 $t_i$  le  $i^{\text{ème}}$  temps d'enregistrement de la température en cours d'essai (en s).

On a alors :

$$\Delta\theta^c(t) = \frac{Q(t)}{C_{\text{acc}}^{\text{th}} + C_{\text{éch}}^{\text{th}}} = \Delta\theta(t) - \frac{Q^{\text{ext}}(t)}{C_{\text{acc}}^{\text{th}} + C_{\text{éch}}^{\text{th}}} \quad (\text{D.20})$$

où  $\Delta\theta^c(t)$  est l'élévation de température corrigée à l'instant  $t$  (en °C).

La température initiale n'étant pas concernée par cette correction –  $\theta^c(0) = \theta(0)$  – on a une équation similaire pour la température :

$$\theta^c(t) = \theta(t) - \frac{Q^{\text{ext}}(t)}{C_{\text{acc}}^{\text{th}} + C_{\text{éch}}^{\text{th}}} \quad (\text{D.21})$$

où  $\theta^c(t)$  est la température corrigée à l'instant  $t$  (en °C).

#### Correction du temps

La vitesse des réactions d'hydratation sont accélérées par la température selon la loi établie par Arrhénius. L'intervalle de temps corrigé entre les enregistrements  $i$  et  $i+1$  se calcule en fonction de l'intervalle de temps enregistré et des températures enregistrées et corrigées :

$$t_{i+1}^c - t_i^c = (t_{i+1} - t_i) \cdot \exp \left[ -\frac{E}{R} \cdot \left( \frac{1}{273,15 + \bar{\theta}_i} - \frac{1}{273,15 + \bar{\theta}_i^c} \right) \right] \quad (\text{D.22})$$

où  $t_i^c$  est le temps corrigé de l'enregistrement  $i$  (en s),  
 $t_i$  le temps mesuré de l'enregistrement  $i$  (en s),  
 $E$  l'énergie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment<sup>7</sup> (en J/mol),  
 $R$  la constante des gaz parfait (8,31 J/mol/K),  
 $\bar{\theta}_i$  et  $\bar{\theta}_i^c$  les température moyennes mesurée et corrigée sur l'intervalle considéré (en °C) :

$$\begin{cases} \bar{\theta}_i = \frac{\theta_{i+1} + \theta_i}{2} \\ \bar{\theta}_i^c = \frac{\theta_{i+1}^c + \theta_i^c}{2} \end{cases} \quad (\text{D.23})$$

<sup>7</sup> Si l'énergie d'activation des réactions d'hydratation du béton considéré n'est pas connue, on prendra la valeur 5000 K pour le rapport  $E/R$ .

Sachant que  $t_0^c = t_0 = 0$ , le temps corrigé vaut donc :

$$t_n^c = \sum_0^{n-1} (t_{i+1}^c - t_i^c) = \sum_0^{n-1} \left\{ (t_{i+1} - t_i) \cdot \exp \left[ -\frac{E}{R} \cdot \left( \frac{1}{273,15 + \bar{\theta}_i} - \frac{1}{273,15 + \bar{\theta}_i^c} \right) \right] \right\} \quad (D.24)$$

### 3. DETERMINATION DE LA COURBE DE DEGAGEMENT DE CHALEUR

On exprime généralement la chaleur dégagée par les réactions d'hydratation au sein d'un volume de béton en conditions adiabatiques en la rapportant à la quantité de ciment entrant dans la composition de cet élément. Le résultat est alors une grandeur intensive qui ne dépend donc plus du volume considéré. Si on s'intéresse à l'échantillon testé, on a donc :

$$\frac{Q(t)}{m_c} = \frac{C_{\text{total}}^{\text{th}} \cdot \Delta\theta^c(t)}{m_c^{\text{éch}}} \quad (D.25)$$

où :

$$C_{\text{total}}^{\text{th}} = C_{\text{acc}}^{\text{th}} + C_{\text{éch}}^{\text{th}} \quad (D.26)$$

### 4. PRECISION DES RESULTATS

Dans la chaîne d'opérations qui conduit à l'obtention des courbes d'élévation de température et de chaleur, un certain nombre d'incertitudes vient entacher la précision des résultats. Il y a d'abord les incertitudes liées directement à l'essai :

- Incertitude liée à la précision de la correction de l'adiabatisme du calorimètre

Le flux de chaleur reçu par l'échantillon est donné par l'étalonnage du calorimètre. Sa moyenne sur la durée d'un essai ne dépasse pas 40 mW (valeur maximale pour l'un des deux calorimètres, l'autre étant beaucoup plus précis) avec une incertitude de  $\pm 8$  mW. Pour une durée d'essai de 7 jours, cela correspond à une quantité de chaleur :  $Q^{\text{ext}} \approx 24 \pm 4,8$  kJ.

- Incertitude liée à la précision du système d'acquisition de la température

La précision du thermomètre du calorimètre est de 0,1 °C. L'incertitude sur l'élévation de température est donc de 0,2 °C. On peut considérer que la non correction du transfert actif de chaleur en cas de déséquilibre thermique en début d'essai<sup>8</sup> entraîne une incertitude supplémentaire de l'ordre de 0,2 °C. Cela fait une incertitude totale de 0,4 °C sur l'élévation de température, qui vaut environ 40 °C en moyenne.

À ces incertitudes viennent s'ajouter celles liées à l'exploitation des données issues de la mesure :

---

<sup>8</sup> Voir § 2.3.2

- Incertitude sur les capacités thermiques

+ *Incertitude liée au calcul de la capacité thermique de l'échantillon testé*

Cette incertitude provient essentiellement de celle sur la capacité thermique massique des granulats qui se traduit par une incertitude d'environ 180 J/K pour une valeur de 4500 J/K environ.

+ *Incertitude sur la capacité thermique de la partie thermorégulée du calorimètre,*

Cette dernière vaut environ  $1350 \pm 15$  J/K.

En incluant les capacités thermiques des autres éléments inertes, la capacité thermique totale entrant dans le calcul de l'élévation de température et de la chaleur vaut environ  $6100 \pm 200$  J/K.

- Incertitude sur la quantité de ciment dans l'échantillon

L'incertitude sur le pourcentage de pâte dans la partie de l'échantillon perdue dans le malaxeur entraîne une incertitude de  $\pm 8$  g sur la quantité de ciment dans l'éprouvette qui vaut environ 800 g.

En résumé :

$\Delta\theta$	$\approx$	40 °C	$\delta\Delta\theta$	$=$	0,4 °C
$Q^{\text{ext}}$	$\approx$	24000 J	$\delta Q^{\text{ext}}$	$=$	4800 J
$C_{\text{total}}^{\text{th}}$	$\approx$	6100 J/K	$\delta C_{\text{total}}^{\text{th}}$	$=$	200 J/K
$m_c^{\text{éch}}$	$\approx$	800 g	$\delta m_c^{\text{éch}}$	$=$	8 g

On peut donc estimer les incertitudes relatives sur la valeur corrigée de l'élévation de température et sur la quantité de chaleur rapportée à la quantité de ciment dans l'éprouvette :

$$\Delta\theta^c = \Delta\theta - \frac{Q^{\text{ext}}}{C_{\text{total}}^{\text{th}}} \approx 36,1^\circ\text{C} \quad (\text{D.27})$$

d'où (les variables intervenant dans les calculs sont non corrélées<sup>9</sup>) :

$$\delta\Delta\theta^c = \sqrt{\delta\Delta\theta^2 + \left(\frac{\delta Q^{\text{ext}}}{C_{\text{total}}^{\text{th}}}\right)^2 + \left[\frac{Q^{\text{ext}}}{(C_{\text{total}}^{\text{th}})^2} \cdot \delta C_{\text{total}}^{\text{th}}\right]^2} \approx 0,9^\circ\text{C} \quad (\text{D.28})$$

et :

$$\frac{\delta\Delta\theta^c}{\Delta\theta^c} \approx \frac{0,9}{36,1} = 2,5\% \quad (\text{D.29})$$

Par ailleurs :

$$Q/c = \frac{C_{\text{total}}^{\text{th}} \cdot \Delta\theta^c}{m_c^{\text{éch}}} \quad (\text{D.30})$$

d'où :

$$\frac{\delta(Q/c)}{Q/c} = \sqrt{\left(\frac{\delta C_{\text{total}}^{\text{th}}}{C_{\text{total}}^{\text{th}}}\right)^2 + \left(\frac{\delta\Delta\theta^c}{\Delta\theta^c}\right)^2 + \left(\frac{\delta m_c^{\text{éch}}}{m_c^{\text{éch}}}\right)^2} \approx 4,2\% \quad (\text{D.31})$$

<sup>9</sup> Voir la description du mode de calcul des incertitudes au chapitre II (§ 2.1 Incertitudes sur les résultats d'essais)

On a donc une incertitude relative maximale inférieure à 3 % sur l'élévation de température et à 5 % sur la chaleur rapportée à la quantité de ciment.

## ANNEXE E

-

### METHODE DE DETERMINATION DE LA CHALEUR MASSIQUE DE REACTION D'UNE POZZOLANE AVEC DE LA CHAUX EN MILIEU AQUEUX ALCALIN<sup>1</sup>

<b>1. Généralités</b>	<b>233</b>
1.1 Objet	233
1.2 Domaine d'application	233
1.3 Principe	233
<b>2. Détermination de la chaleur dégagée par les réactions pouzzolaniques</b>	<b>234</b>
2.1 Appareillage	234
2.2 Mode opératoire	234
2.3 Corrections à apporter dans l'exploitation des résultats	236
<b>3. Détermination de la quantité de pouzzolane ayant réagi à la fin de l'essai</b>	<b>238</b>
<b>4. Précision du résultat</b>	<b>239</b>

## 1. GENERALITES

### 1.1 Objet

Le présent document a pour objet de spécifier la méthode de détermination de la chaleur de réaction d'une pouzzolane avec de la chaux en milieu aqueux alcalin. La quantité de chaleur s'exprime en joules par gramme de pouzzolane.

### 1.2 Domaine d'application

Il est proposé d'appliquer la présente méthode à toutes les pouzzolanes n'ayant pas d'activité hydraulique. Elle concerne donc, en particulier, les fumées de silice et les cendres volantes silico-alumineuses.

### 1.3 Principe

Le principe consiste à mesurer, à une échéance  $t_f$ , la quantité de chaleur dégagée par les réactions pouzzolaniques au sein d'un échantillon, ainsi que la quantité de pouzzolane ayant réagi dans l'échantillon à cette échéance  $t_f$ , puis d'en déduire la chaleur de réaction de la pouzzolane par la formule suivante :

---

<sup>1</sup> Comme pour l'annexe précédente, cette annexe a été rédigée sous la forme d'un projet de mode opératoire.



$$q_z = \frac{Q(t_f)}{z_r(t_f)} \quad (E.1)$$

où  $q_z$  est la chaleur massique de réaction de la pouzzolane (en J/g),  
 $Q(t_f)$  la chaleur dégagée dans l'échantillon par les réactions pouzzolaniques jusqu'à l'échéance  $t_f$  (en J),  
 $z_r(t_f)$  la quantité de pouzzolane ayant réagi dans l'échantillon à l'échéance  $t_f$  (en g).

## **2. DETERMINATION DE LA CHALEUR DEGAGEE PAR LES REACTIONS POUZZOLANIQUES**

La chaleur dégagée est déduite de l'élévation de température de l'échantillon placé dans une enceinte adiabatique.

### **2.1 Appareillage**

#### **2.1.1 Calorimètre et chaîne d'acquisition de la température**

Le calorimètre est un calorimètre adiabatique (de type CERILH ou équivalent) accompagné de sa chaîne d'acquisition de température (graphique ou numérique). La précision de la chaîne d'acquisition doit être de 0,1 °C et couvrir, au moins, l'échelle de 10 °C à 90 °C.

#### **2.1.2 Boîte**

Elle est destinée à recevoir la gâchée de pâte. Elle est constituée d'un récipient cylindrique et d'un couvercle. Elle est réalisée en fer blanc et ses soudures sont effectuées électriquement. Elle a un diamètre de 130 mm et une profondeur de 165 mm. Le couvercle est muni en son centre, d'un tube dit "plongeant", de longueur suffisante pour atteindre le cœur de l'éprouvette. Le tube est fixé au couvercle à l'aide de deux pièces en laiton.

La boîte doit être étanche à la vapeur d'eau. L'étanchéité est assurée par l'application d'une couche de graisse de silicone entre le corps de la boîte et le couvercle, celui-ci étant maintenu par trois broches de serrage disposées à 120 °.

### **2.2 Mode opératoire**

Pour effectuer l'essai, il faut :

- un calorimètre adiabatique destiné à recevoir l'éprouvette,
- une boîte destinée à contenir la pâte, accompagnée de ses broches de serrage,
- un agitateur magnétique,
- un malaxeur (conforme à la norme NF P 15-411),
- un thermomètre.

### 2.2.1 Préparation du calorimètre et des accessoires

La température de la salle d'essai est fixée à  $20 \pm 2$  °C. Le calorimètre est mis à la température de la salle d'essai avant de lancer la fabrication de la pâte.

Pour la constitution du couvercle de la boîte, un tube plongeur est fixé, à l'aide des pièces en laiton prévues à cet effet, sur un couvercle percé, l'étanchéité des contacts entre ce dernier et les pièces en laiton étant assurée par une mince couche de graisse de silicone. La partie du couvercle venant en contact avec la boîte est, elle-même, enduite de graisse de silicone.

La boîte, le couvercle (enduit de silicone), les broches de serrage et la vis de fixation sont ensuite pesés à 0,5 g près.

### 2.2.2 Composition de l'éprouvette de pâte

Les constituants de l'échantillon et leurs quantités sont indiqués dans le tableau suivant :

constituants	$m_i$ (g)
pouzzolane	480,1
chaux éteinte ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )	768,1
eau distillée	1123,7
potasse	31,4
soude	6,7
total	2410,0

### 2.2.3 Préparation de la solution alcaline<sup>2</sup>

L'eau doit être à la température de la salle d'essai.

- Peser :  
1200 ( $\pm 1$ ) g d'eau distillée,  
33,5 ( $\pm 0,1$ ) g de potasse en pastilles,  
7,2 ( $\pm 0,1$ ) g de soude en pastilles.
- Dissoudre les pastilles de potasse et de soude dans l'eau distillée au moyen d'un agitateur magnétique, puis attendre que la solution ainsi préparée revienne à la température de la salle<sup>3</sup>.

### 2.2.4 Gâchée

La pouzzolane, la chaux, la boîte et son couvercle, la solution alcaline, le récipient servant au malaxage et les autres instruments venant en contact avec la pâte doivent être à la température de la salle d'essai. La gâchée se fait ensuite en respectant les étapes suivantes :

- Peser la boîte et son couvercle à  $\pm 0,5$  g près.
- Dans le bol du malaxeur, introduire :  
500 ( $\pm 1$ ) g de solution alcaline,  
500 ( $\pm 1$ ) g de pouzzolane.
- Malaxer le mélange (solution alcaline + pouzzolane) pendant 30 s à la vitesse de 140 tr/mn.
- Dans le bol du malaxeur, ajouter<sup>4</sup> :

<sup>2</sup>1210 g de solution alcaline sont nécessaires pour l'essai. On en prépare 1240,7 g.

<sup>3</sup>La dissolution des pastilles de soude et de potasse dans l'eau distillée est très exothermique ce qui produit une légère élévation de la température de la solution.

<sup>4</sup>Les pesées se font directement dans le bol du malaxeur qui contient déjà une partie de la solution alcaline et la pouzzolane.

710 ( $\pm 1$ ) g de solution alcaline,

800 ( $\pm 1$ ) g de chaux.

- Mélanger l'ensemble des produits à la main à l'aide de la pale du malaxeur jusqu'à ce que la chaux soit bien mouillée (pour éviter trop de projections au cours du malaxage automatique).
- Malaxer le mélange pendant 30 s à la vitesse de 140 tr/mn, puis pendant 1 mn à la vitesse de 280 tr/mn.

### 2.2.5 Mise en place de l'éprouvette

Aussitôt après la gâchée :

- mesurer la température initiale  $\theta_{\text{éch}}(0)$  de la pâte dans le malaxeur,
- introduire 2410 ( $\pm 1$ ) g de pâte dans la boîte,
- fermer la boîte et mettre les broches de maintien en place,
- noter la température initiale  $\theta_{\text{cal}}(0)$  du calorimètre
- y placer l'éprouvette et lancer l'essai.

La gâchée et la mise en place de l'éprouvette ne doivent pas être effectuées en plus de 10 mn.

### 2.2.6 Durée de l'essai - Arrêt

L'introduction de la chaux dans le (mélange pouzzolane + solution alcaline) est pris comme origine des temps. La durée  $t_f$  de l'essai est différente selon la nature de la pouzzolane :

- pour une fumée de silice :  $t_f = 168$  heures (7 jours),
- pour une cendre volante :  $t_f = 336$  heures (14 jours),

En fin d'essai, la température  $\theta(t_f)$  du calorimètre est relevée. La boîte est alors sortie du calorimètre et pesée une fois les broches de serrage retirées.

## 2.3 Corrections à apporter dans l'exploitation des résultats

### 2.3.1 Correction de la température initiale

Le mode opératoire de l'essai prévoit de mettre, avant gâchage, les matériaux entrant dans la composition de l'échantillon à la même température que le calorimètre, de façon à ce que l'échantillon à tester soit, dès le début de l'essai, en conditions adiabatiques. Toutefois, l'énergie mise en œuvre pendant le malaxage est suffisante pour élever légèrement la température de l'échantillon. L'équilibre thermique entre ce dernier et l'ensemble des éléments inertes peut alors ne plus être assuré, ce qui se traduit par un double transfert de chaleur entre l'échantillon et le milieu environnant : transfert passif par simple convection et transfert actif imposé par le calorimètre qui aura réagi à l'écart de température.

Dans l'exploitation des résultats de l'essai, on tient compte du premier transfert, les effets du second étant négligés. Cela se traduit par la prise en compte, dans le calcul de l'élévation de température du béton, d'une température initiale non pas égale à celle du béton mais à la température théorique d'équilibre entre l'échantillon et les éléments inertes :

$$\theta(0) = \frac{\theta_{\text{cal}}(0) \cdot C_{\text{acc}}^{\text{th}} + \theta_{\text{éch}}(0) \cdot C_{\text{éch}}^{\text{th}}}{C_{\text{acc}}^{\text{th}} + C_{\text{éch}}^{\text{th}}} \quad (\text{E.2})$$

où  $\theta(0)$  est la température initiale utilisée dans le calcul de l'élévation de température (en °C),

$\theta_{cal}(0)$	la température initiale des éléments inertes égale à celle du calorimètre (en °C),
$\theta_{éch}(0)$	la température initiale de l'échantillon (en °C),
$C_{acc}^{th}$	la capacité thermique totale des éléments inertes situés à l'intérieur de l'enceinte adiabatique (en J/°C),
$C_{éch}^{th}$	la capacité thermique de l'échantillon testé (en J/°C).

### 2.3.2 Correction liée au défaut d'adiabatisme du calorimètre

Le calorimètre peut avoir un léger défaut d'adiabatisme qui va se traduire par un transfert de chaleur entre le milieu environnant et l'échantillon en cours d'essai. Dans ces conditions, l'élévation de température qui se produit au cours de l'essai est la conséquence de la production de chaleur interne à laquelle s'ajoute la chaleur échangée avec l'extérieur :

$$C_{total}^{th} \cdot \Delta\theta(t) = Q(t) + Q^{ext}(t) \quad (E.3)$$

avec :

$$C_{total}^{th} = C_{acc}^{th} + C_{éch}^{th} \quad (E.4)$$

où $\Delta\theta(t)$	l'élévation de température de l'échantillon à l'instant t (en °C),
$Q(t)$	la chaleur produite dans l'échantillon par les réactions pouzzolaniques jusqu'à l'échéance t (en J),
$Q^{ext}(t)$	la chaleur transmise à l'échantillon par le milieu environnant jusqu'à l'échéance t (en J).

Ce défaut d'adiabatisme est caractérisé par un flux de chaleur reçu par l'échantillon, et qui dépend linéairement de la température de ce dernier :

$$\phi^{ext}(t) = \frac{dQ^{ext}}{dt} = a \cdot [\theta(t) - \theta^*] \quad (E.5)$$

où $\phi^{ext}(t)$ est	le flux de chaleur reçu par l'échantillon à l'instant t (en J/s),
$\theta(t)$	la température de l'échantillon à l'instant t (en °C),
a	un coefficient donné par l'étalonnage (en J/s/°C),
$\theta^*$	une température pour laquelle le flux s'annule, également donnée par l'étalonnage (en °C).

Le calcul de  $Q^{ext}$  se fait en intégrant le flux  $\phi^{ext}$  :

$$Q^{ext}(t) = \int_0^t \phi^{ext}(\tau) \cdot d\tau = \int_0^t a \cdot [\theta(\tau) - \theta^*] \cdot d\tau \quad (E.6)$$

En pratique, on effectue l'intégration de façon discontinue :

$$Q^{ext}(t_n) = \sum_{i=0}^{n-1} \left[ a \cdot \left( \frac{\theta_{i+1} + \theta_i}{2} - \theta^* \right) \cdot (t_{i+1} - t_i) \right] \quad (E.7)$$

où $\theta_i$	est	le $i^{ème}$ enregistrement de la température en cours d'essai (en °C),
$t_i$		le $i^{ème}$ temps d'enregistrement de la température en cours d'essai (en s).

On a alors :

$$Q(t) = C_{total}^{th} \cdot \Delta\theta(t) - Q^{ext}(t) \quad (E.8)$$

### 2.3.3 Calcul des capacités thermiques

#### Capacité thermique des éléments inertes situés à l'intérieur de l'enceinte adiabatique

Ce calcul se fait en ajoutant à la capacité thermique propre du calorimètre les capacités thermiques de la boîte, de son couvercle, de ses broches de serrage et de la vis de fixation. Ces dernières se calculent en multipliant les masses de ces éléments par leurs capacités thermiques massiques respectives, qu'on prend, pour simplifier, toutes égales à celle de l'acier (0,5 J/°C/g). On a donc :

$$C_{acc}^{th} = C_{cal}^{th} + 0,5 \cdot (m_{boite} + m_{couvercle} + m_{broches} + m_{vis}) \quad (E.9)$$

où  $C_{acc}^{th}$  est la capacité thermique de l'ensemble des éléments inertes (en J/°C),  
 $C_{cal}^{th}$  celle du calorimètre (en J/°C),  
 $m_i$  sont les masses de la boîte, du couvercle, des broches et de la vis (en g).

#### Capacité thermique de l'échantillon

La capacité thermique moyenne de l'échantillon sur toute la durée de l'essai dépend de la température atteinte en fin d'essai et de la quantité de pouzzolane ayant réagi à cette échéance. Cependant, l'expérience a montré que ces grandeurs étaient relativement constantes pour un type de pouzzolane donné et qu'il était en outre possible de considérer une valeur moyenne de la capacité thermique de l'échantillon identique pour les essais sur fumée de silice ou sur cendre volante :

$$\overline{C_{éch}^{th}} = 6000 \text{ J/°C} \quad (E.10)$$

## 3. DETERMINATION DE LA QUANTITE DE POUZZOLANE AYANT REAGI A LA FIN DE L'ESSAI

Les analyses chimiques des constituants anhydres et de la pâte en fin d'essai calorimétrique permettent de déterminer la proportion  $\alpha_z(t_f)$  de pouzzolane ayant réagi<sup>5</sup> à cette échéance. On en déduit la quantité de pouzzolane ayant réagi en fin d'essai :

$$z_r(t_f) = z \cdot \alpha_z(t_f) = 480,1 \cdot \alpha_z(t_f) \quad (E.11)$$

où  $z_r(t_f)$  est la quantité de pouzzolane ayant réagi en fin d'essai (en g),  
 $z$  la quantité de pouzzolane dans l'échantillon (480,1 g),  
 $\alpha_z(t_f)$  la proportion de pouzzolane ayant réagi en fin d'essai (en g/g).

N.B. : Il est important de s'assurer de l'arrêt des réactions pouzzolaniques entre la fin de l'essai adiabatique et la mesure de la proportion de pouzzolane ayant réagi. Cet arrêt pourra être imposé par dessiccation (60 heures à 100 °C) après broyage grossier.

<sup>5</sup>Cette proportion est le degré d'activité pouzzolanique de la pouzzolane.

#### 4. PRECISION DU RESULTAT

Dans la chaîne d'opérations qui conduit à l'obtention de la chaleur massique de réaction de la pouzzolane, un certain nombre d'incertitudes vient entacher la précision du résultat. Il y a d'abord les incertitudes liées directement à l'essai :

- Incertitude liée à la précision de la correction de l'adiabatisme du calorimètre

Le flux de chaleur reçu par l'échantillon est donné par l'étalonnage du calorimètre. Sa moyenne sur la durée d'un essai ne dépasse pas 40 mW avec une incertitude de  $\pm 8$  mW. Pour une durée d'essai de 7 jours, cela correspond à une quantité de chaleur :  $Q^{\text{ext}} \approx 24 \pm 4,8$  kJ. Pour 14 jours, on obtient  $48 \pm 9,6$  kJ.

- Incertitude liée à la précision du système d'acquisition de la température

La précision du thermomètre du calorimètre est de  $0,1$  °C. L'incertitude sur l'élévation de température est donc de  $0,2$  °C. On peut considérer que la non correction du transfert actif de chaleur en cas de déséquilibre thermique en début d'essai<sup>6</sup> entraîne une incertitude supplémentaire de l'ordre de  $0,2$  °C. Cela fait une incertitude totale de  $0,4$  °C sur l'élévation de température.

Cette dernière peut atteindre  $16$  °C au bout de deux semaines pour les cendres volantes, et  $33$  °C au bout d'une semaine pour les fumées de silice.

À ces incertitudes viennent s'ajouter celles liées à l'exploitation des données issues de la mesure :

- Incertitude sur les capacités thermiques

+ *Incertitude liée au calcul de la capacité thermique de l'échantillon testé*

Cette incertitude est relativement faible et provient essentiellement de celle sur la variation de la capacité thermique du mélange avec l'avancement des réactions et avec la température. Cela amène à une incertitude relative, pour une valeur de  $6000$  J/°C, d'environ  $60$  J/°C ( $1$  %).

+ *Incertitude sur la capacité thermique de la partie thermorégulée du calorimètre,*

Cette dernière vaut environ  $1350 \pm 15$  J/°C.

En incluant les capacités thermiques des autres éléments inertes, la capacité thermique totale entrant dans le calcul de l'élévation de température et de la chaleur vaut environ  $7600 \pm 80$  J/°C.

- Incertitude sur la quantité de pouzzolane dans l'échantillon

Étant donné la précision des pesées, l'incertitude relative ne dépasse pas  $0,5$  %.

- Incertitude sur la proportion de pouzzolane ayant réagi

Les précisions des méthodes de dosage permettent d'obtenir sur cette proportion une incertitude relative de l'ordre de  $5$  % pour une fumée de silice et de  $25$  à  $40$  % pour une cendre volante.

En résumé on a :

$$C_{\text{total}}^{\text{th}} \approx 7600 \text{ J/K}$$

$$\delta C_{\text{total}}^{\text{th}} = 80 \text{ J/K}$$

$$(\delta z)/z = 0,5 \text{ \%}$$

- pour les fumées de silice :

$$\Delta\theta \approx 33 \text{ °C}$$

$$\delta\Delta\theta = 0,4 \text{ °C}$$

$$Q^{\text{ext}} \approx 24000 \text{ J}$$

$$\delta Q^{\text{ext}} = 4800 \text{ J}$$

$$(\delta\alpha_z)/\alpha_z = 5 \text{ \%}$$

<sup>6</sup>Voir § 2.3.1

- pour les cendres volantes :

$$\begin{array}{ll} \Delta\theta & \approx 16 \text{ }^{\circ}\text{C} \\ Q^{\text{ext}} & \approx 48000 \text{ J} \end{array} \quad \begin{array}{ll} \delta\Delta\theta & = 0,4 \text{ }^{\circ}\text{C} \\ \delta Q^{\text{ext}} & = 9600 \text{ J} \\ (\delta\alpha_z)/\alpha_z & = 10\text{-}20 \text{ \%} \end{array}$$

On peut donc estimer les incertitudes finales sur le rapport  $Q/z$  et sur la chaleur massique de réaction de la pouzzolane :

$$q_z = \frac{Q(t_f)}{z_r(t_f)} = \frac{Q(t_f)}{z \cdot \alpha_z(t_f)} \quad (\text{E.12})$$

D'où (les variables intervenant dans les calculs sont non corrélées<sup>7</sup>) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\delta(Q/z)}{Q/z} = \sqrt{\left(\frac{\delta Q}{Q}\right)^2 + \left(\frac{\delta z}{z}\right)^2} \\ \frac{\delta q_z}{q_z} = \sqrt{\left(\frac{\delta Q}{Q}\right)^2 + \left(\frac{\delta z}{z}\right)^2 + \left(\frac{\delta \alpha_z}{\alpha_z}\right)^2} \end{array} \right. \quad (\text{E.13})$$

Or :

$$Q(t) = C_{\text{total}}^{\text{th}} \cdot \Delta\theta(t) - Q^{\text{ext}}(t) \quad (\text{E.14})$$

d'où :

$$\delta Q = \sqrt{(\Delta\theta \cdot \delta C_{\text{total}}^{\text{th}})^2 + (C_{\text{total}}^{\text{th}} \cdot \delta \Delta\theta)^2 + (\delta Q^{\text{ext}})^2} \quad (\text{E.15})$$

Pour une cendre volante, on a :

$$Q \approx 74000 \text{ J} \quad \text{et} \quad \delta Q \approx 10200 \text{ J}$$

D'où :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\delta(Q/z)}{Q/z} \approx 13,8 \text{ \%} \\ \frac{\delta q_z}{q_z} \approx 17 \text{ \%} - 25 \text{ \%} \end{array} \right. \quad (\text{E.16})$$

Pour une fumée de silice, on a :

$$Q \approx 227000 \text{ J} \quad \text{et} \quad \delta Q \approx 6300 \text{ J}$$

D'où :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\delta(Q/z)}{Q/z} \approx 2,8 \text{ \%} \\ \frac{\delta q_z}{q_z} \approx 5,7 \text{ \%} \end{array} \right. \quad (\text{E.17})$$

On a donc une incertitude relative sur la chaleur massique de réaction d'une cendre volante ou d'une fumée de silice d'environ 20 % et 6 % respectivement<sup>8</sup>. Sur le rapport  $Q/z$ , ces valeurs sont de 14 % et 3 % respectivement.

<sup>7</sup> Voir la description du mode de calcul des incertitudes au chapitre II (§ 2.1 Incertitudes sur les résultats d'essais)

<sup>8</sup> Pour réduire l'incertitude sur la valeur de la chaleur massique d'une cendre, on peut multiplier les essais.

## ANNEXE F

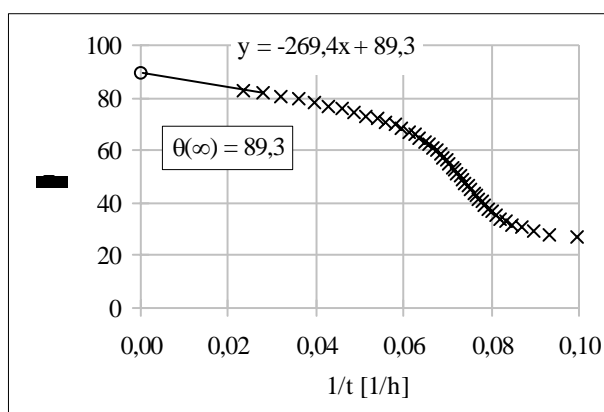
### TEMPERATURE, CAPACITE THERMIQUE ET CHALEUR DES BETONS ET PATES

#### EXTRAPOLATION

Au chapitre III, on a utilisé les résultats calorimétriques suivant :

- courbes de température des bétons en conditions adiabatiques,
- courbes de température des pâtes de pouzzolane et de chaux en conditions semi adiabatiques,
- courbes de dégagement de chaleur du béton  $c_{a55}$  en conditions isothermes,
- courbes de dégagement de chaleur des pâtes  $xfs_a$  et  $xcv_a$  en conditions isothermes.

On a également utilisé les valeurs calculées des capacités thermiques<sup>1</sup> de ces mélanges en conditions adiabatiques (pour les bétons) ou semi adiabatiques (pour les pâtes). On s'est enfin servi des valeurs asymptotiques  $\theta(\infty)$  et  $Q(\infty)/c$  des courbes de température et de chaleur. Ces valeurs ont été déterminées en extrapolant linéairement le nuage de points ( $1/t$  ;  $f(t)$ ) (où  $f = \theta$  ou  $Q/c$ ) pour une valeur de  $1/t$  égale à 0. Cette extrapolation s'est faite en prolongeant la tangente au point de plus grande échéance jusqu'à l'axe des  $\theta$ . On a assimilé l'équation de cette tangente à celle de la droite de régression linéaire des points du nuage correspondant aux échéances les plus élevées<sup>2</sup>. La valeur de  $f(\infty)$  est alors égale à l'ordonnée à l'origine de la droite de régression<sup>3</sup>. Un exemple est donnée sur la figure F.1.



**Figure F.1.** Exemple d'extrapolation d'une courbe  $\theta(t)$

<sup>1</sup> Valeur moyenne sur toute la durée de l'hydratation.

<sup>2</sup> Du fait de la dispersion des points de mesure, on a pris, en général, entre deux et cinq points pour obtenir une tangente acceptable « à l'œil ».

<sup>3</sup> On remarque que l'équation de la droite de régression permet également d'obtenir la valeur de  $\theta$  pour une échéance quelconque supérieure à celle du dernier point expérimental.



Cette démarche revient à approcher, pour les grandes valeurs de  $t$ , la courbe  $\Delta\theta(t)$  ou  $Q(t)$  par une fonction hyperbolique :

$$\Delta\theta(t) = \Delta\theta(\infty) \cdot \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) \quad (\text{F.1})$$

où  $\tau$  est une constante. Cela donne pour le degré d'avancement  $\xi(t)$  :

$$\xi(t) = 1 - \frac{\tau}{t} \quad (\text{F.2})$$

Or pour des valeurs élevées de  $t$ , cette forme s'approche de la forme :

$$\xi(t) = \frac{1}{1 + \frac{\tau}{t}} \quad (\text{F.3})$$

dont on a vu au chapitre I quelle était pertinente pour décrire la fin de la courbe  $\xi(t)$  des réactions d'hydratation du ciment et des réactions pouzzolaniques en conditions isothermes. On n'est pas ici strictement dans ce cadre puisque la plupart des formules de béton contiennent à la fois du ciment et une pouzzolane et que les conditions sont le plus souvent adiabatiques (quoiqu'en fin d'essai la température ne varie plus beaucoup) mais la méthode semble suffisamment robuste pour accepter cet écart : le nuage de points est « à l'œil » le plus souvent à peu près linéaire. On a attribué grossièrement une incertitude relative de 5 % aux valeurs extrapolées  $\theta(\infty)$  et  $Q(\infty)/c$ .

Les enregistrements de température des bétons et pâtes testés sur calorimètre C.E.R.I.L.H. sont donnés dans les tableaux F.1 à F.8 pour les bétons, F.9 et F.10 pour les pâtes. Ces enregistrements sont des « résumés » des enregistrements réels et se présentent chacun sous la forme de 26 couples ( $t$  ;  $\theta$ ) construits par interpolation pour découper l'intervalle  $[\theta(0)^4 ; \theta(t_{\max})]$  en 25 intervalles de même amplitude. La valeur asymptotique est donnée à la suite de l'enregistrement de température. On trouve ensuite la capacité thermique<sup>5</sup> ainsi que, pour les bétons, la valeur calculée de la quantité de chaleur<sup>6</sup> correspondant à la valeur asymptotique d'élévation de température :

$$\frac{Q(\infty)}{c} = \frac{[\theta(\infty) - \theta(0)] \cdot C^{th}}{c} \quad (\text{F.4})$$

Pour les bétons  $c_{a30}$ ,  $c_{a35}$ ,  $c_{a45}$ ,  $c_{a55}$  et  $c_{a65}$ , ainsi que pour les pâtes de pouzzolane et de chaux, on donne également la quantité de chaleur correspondant au dernier enregistrement de température<sup>7</sup> :

<sup>4</sup> La température  $\theta(0)$  correspond à la température d'équilibre du béton frais avec le calorimètre (voir annexe D § 2.3.2).

<sup>5</sup> Pour les essais en conditions semi-adiabatiques (mortier, bétons non modifiés, pâtes de pouzzolane et de chaux), on donne la capacité thermique de l'échantillon testé ainsi que la capacité thermique totale incluant celle de l'appareillage situé dans la partie thermorégulée du calorimètre (voir annexes D et E).

<sup>6</sup> Ces valeurs sont rapportées à la quantité de ciment présente dans le béton considéré. Elles ont servi dans la construction des modèles de degrés finaux d'hydratation du ciment ou d'activité pouzzolanique.

<sup>7</sup> Ces valeurs ont été utilisées pour déterminer la chaleur massique d'hydratation du ciment  $c_a$  et les chaleurs massiques de réaction des pouzzolanes.

$$\frac{Q(t_f)}{c} = \frac{[\theta(t_f) - \theta(0)] \cdot C^{th}}{c} \quad (F.5)$$

ou

$$\frac{Q(t_f)}{Z} = \frac{[\theta(t_f) - \theta(0)] \cdot C^{th}}{Z} \quad (F.6)$$

Les incertitudes sur ces derniers résultats peuvent être estimées à 8 % pour les bétons<sup>8</sup> et sont données dans les tableaux F.9 et F.10 pour les pâtes de pouzzolane et de chaux<sup>9</sup>.

Les enregistrements de chaleur des essais en conditions isothermes donnent, sur le même principe que pour les essais en calorimétrie adiabatique, 26 triplets (temps ; température ; chaleur) correspondant à 25 incréments identiques de chaleur. Les enregistrement relatifs au béton c<sub>a</sub>55 et aux pâtes xfs<sub>a</sub> et xcv<sub>a</sub> sont regroupés dans le tableau F.11.

---

<sup>8</sup> Voir annexe D.

<sup>9</sup> Ces incertitudes ont été calculées sur le modèle présenté en annexe E.

**Tableau F.1.** Enregistrements de température, capacité thermique et valeur asymptotique de la chaleur dégagée des bétons en conditions adiabatiques ( $t$  en h,  $\theta$  en °C,  $C^{\text{th}}$  en kJ/K/m<sup>3</sup>,  $Q/c$  en J/g)

c <sub>a</sub> 30		c <sub>a</sub> 35		c <sub>a</sub> 35m		c <sub>a</sub> 35nm		c <sub>a</sub> 45		c <sub>a</sub> 55		c <sub>a</sub> 55nm		c <sub>a</sub> 65	
t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$
0,0	21,9	0,0	20,4	0,0	21,5	0,0	20,4	0,0	21,7	0,0	20,9	0,0	20,4	0,0	20,7
6,4	24,4	4,0	22,9	9,9	23,5	9,4	23,1	4,4	24,1	4,5	22,9	4,0	22,5	4,3	22,4
10,1	26,8	8,4	25,4	17,0	25,4	17,1	25,1	5,7	26,6	6,2	24,9	5,8	24,0	6,1	24,1
11,2	29,2	9,5	27,8	18,7	27,3	18,2	27,0	6,5	29,1	7,1	27,0	6,8	25,5	7,3	25,8
11,8	31,7	10,2	30,3	19,6	29,3	18,9	29,0	7,1	31,5	7,9	29,0	7,7	27,0	8,2	27,6
12,2	34,1	10,6	32,8	20,2	31,2	19,3	30,9	7,6	34,0	8,6	31,0	8,3	28,5	8,9	29,3
12,5	36,6	11,0	35,2	20,7	33,2	19,7	32,9	8,0	36,5	9,1	33,0	9,0	29,9	9,5	31,0
12,7	39,0	11,3	37,7	21,2	35,1	20,0	34,9	8,4	38,9	9,5	35,0	9,5	31,4	10,1	32,7
13,0	41,5	11,6	40,2	21,5	37,0	20,2	36,8	8,7	41,4	9,9	37,1	10,0	32,9	10,6	34,5
13,2	43,9	11,8	42,7	21,9	39,0	20,5	38,8	9,0	43,9	10,4	39,1	10,6	34,4	11,2	36,2
13,4	46,3	12,1	45,1	22,3	40,9	20,7	40,7	9,3	46,4	10,8	41,1	11,2	35,9	11,8	37,9
13,6	48,8	12,3	47,6	22,7	42,8	21,1	42,7	9,7	48,8	11,3	43,1	11,8	37,4	12,4	39,6
13,8	51,2	12,7	50,1	23,1	44,8	21,4	44,6	10,1	51,3	11,9	45,1	12,5	38,9	13,2	41,3
14,1	53,7	13,0	52,5	23,6	46,7	21,9	46,6	10,6	53,8	12,7	47,2	13,6	40,4	14,2	43,1
14,4	56,1	13,4	55,0	24,1	48,7	22,4	48,5	11,2	56,2	13,6	49,2	14,8	41,8	15,4	44,8
14,6	58,6	13,9	57,5	24,6	50,6	22,9	50,5	11,9	58,7	14,6	51,2	16,3	43,3	16,9	46,5
15,0	61,0	14,5	59,9	25,2	52,5	23,5	52,4	12,7	61,2	15,8	53,2	18,1	44,8	18,6	48,2
15,4	63,5	15,2	62,4	25,9	54,5	24,3	54,4	13,7	63,6	17,2	55,2	20,1	46,3	20,6	50,0
16,0	65,9	16,2	64,9	26,8	56,4	25,3	56,3	14,9	66,1	18,9	57,3	22,3	47,8	23,0	51,7
16,8	68,3	17,7	67,3	28,1	58,4	26,7	58,3	16,4	68,6	20,9	59,3	25,3	49,3	25,8	53,4
17,8	70,8	19,9	69,8	29,9	60,3	28,8	60,2	18,1	71,1	23,6	61,3	28,9	50,8	29,4	55,1
19,4	73,2	23,5	72,3	32,9	62,2	32,2	62,2	20,7	73,5	27,7	63,3	34,1	52,3	34,4	56,8
21,8	75,7	29,6	74,7	38,4	64,2	38,8	64,1	24,5	76,0	34,0	65,3	42,8	53,7	42,2	58,6
25,2	78,1	40,2	77,2	50,4	66,1	53,6	66,1	29,7	78,5	45,1	67,4	57,4	55,2	55,8	60,3
31,2	80,6	64,4	79,7	73,8	68,1	89,9	68,0	39,8	80,9	71,9	69,4	90,4	56,7	83,4	62,0
42,8	83,0	147,4	82,1	156,0	70,0	204,0	70,0	110,0	83,4	162,0	71,4	168,0	58,2	167,2	63,7
$\infty$	89,3	$\infty$	84,2	$\infty$	71,9	$\infty$	71,7	$\infty$	84,5	$\infty$	73,1	$\infty$	60,0	$\infty$	65,5
$C^{\text{th}}$		2541		2546		2613		2601		2614		2574		2572	
totale <sup>10</sup>		-		-		3569		3569		-		-		3539	
$Q(t_f)/c$		311		353		-		-		371		404		-	
$Q(\infty)/c$		323		357		332		337		375		406		425	

<sup>10</sup> La capacité thermique totale (échantillon + appareillage) a été ici rapportée à 1 m<sup>3</sup> de béton.

**Tableau F.2.** Enregistrements de température, capacité thermique et valeur asymptotique de la chaleur dégagée des bétons en conditions adiabatiques (t en h,  $\theta$  en °C,  $C^{\text{th}}$  en kJ/K/m<sup>3</sup>, Q/c en J/g) (suite)

c <sub>a</sub> 45fc20		c <sub>a</sub> 30fs <sub>a</sub> 05		c <sub>a</sub> 30fs <sub>a</sub> 10		c <sub>a</sub> 30fs <sub>a</sub> 30		c <sub>a</sub> 35fs <sub>a</sub> 20		c <sub>a</sub> 45fs <sub>a</sub> 05		c <sub>a</sub> 45fs <sub>a</sub> 10		c <sub>a</sub> 45fs <sub>a</sub> 20	
t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$
0,0	21,7	0,0	21,7	0,0	21,9	0,0	22,4	0,0	22,0	0,0	21,2	0,0	22,0	0,0	22,4
6,2	24,1	5,3	24,0	6,0	24,4	3,3	25,0	3,1	24,5	4,1	23,8	7,8	24,2	8,5	24,5
7,7	26,4	8,9	26,3	14,6	26,9	14,5	27,5	14,4	26,9	5,6	26,5	10,1	26,4	13,4	26,6
8,6	28,7	10,2	28,7	15,9	29,3	16,9	30,1	16,3	29,3	6,4	29,2	11,0	28,6	14,3	28,7
9,2	31,1	11,0	31,0	16,7	31,8	17,6	32,6	17,2	31,7	7,0	31,9	11,5	30,8	14,8	30,8
9,6	33,4	11,6	33,3	17,2	34,3	18,2	35,1	17,8	34,2	7,5	34,6	11,9	33,1	15,2	32,9
10,0	35,7	12,1	35,7	17,6	36,7	18,6	37,7	18,3	36,6	7,8	37,2	12,2	35,3	15,6	35,0
10,3	38,1	12,5	38,0	17,9	39,2	18,9	40,2	18,7	39,0	8,2	39,9	12,5	37,5	15,8	37,1
10,6	40,4	12,8	40,3	18,2	41,6	19,2	42,8	19,1	41,4	8,5	42,6	12,8	39,7	16,1	39,2
10,9	42,7	13,2	42,7	18,5	44,1	19,6	45,3	19,5	43,9	8,7	45,3	13,1	42,0	16,4	41,3
11,2	45,1	13,5	45,0	18,8	46,6	20,0	47,9	19,9	46,3	9,1	48,0	13,4	44,2	16,8	43,4
11,6	47,4	13,8	47,3	19,2	49,0	20,4	50,4	20,3	48,7	9,4	50,6	13,8	46,4	17,2	45,5
12,0	49,7	14,2	49,7	19,5	51,5	20,8	53,0	20,7	51,1	9,8	53,3	14,2	48,6	17,6	47,5
12,5	52,1	14,6	52,0	19,9	54,0	21,4	55,5	21,2	53,6	10,4	56,0	14,7	50,8	18,1	49,6
13,0	54,4	14,9	54,3	20,3	56,4	22,0	58,0	21,7	56,0	11,0	58,7	15,3	53,1	18,6	51,7
13,6	56,8	15,3	56,7	20,8	58,9	22,8	60,6	22,4	58,4	11,6	61,4	15,9	55,3	19,3	53,8
14,3	59,1	15,7	59,0	21,4	61,3	23,7	63,1	23,2	60,8	12,5	64,0	16,7	57,5	20,2	55,9
15,2	61,4	16,3	61,3	22,1	63,8	25,0	65,7	24,2	63,3	13,5	66,7	17,7	59,7	21,2	58,0
16,4	63,8	17,0	63,7	23,0	66,3	26,6	68,2	25,2	65,7	14,7	69,4	18,9	61,9	22,2	60,1
17,9	66,1	17,9	66,0	24,0	68,7	29,0	70,8	26,5	68,1	16,1	72,1	20,2	64,2	23,3	62,2
19,8	68,4	19,2	68,3	25,5	71,2	32,8	73,3	28,1	70,5	17,9	74,8	21,6	66,4	24,8	64,3
22,6	70,8	20,8	70,7	27,8	73,7	39,1	75,9	30,4	73,0	20,4	77,4	23,9	68,6	27,0	66,4
26,7	73,1	23,7	73,0	33,1	76,1	48,7	78,4	34,4	75,4	24,7	80,1	28,0	70,8	30,6	68,5
33,5	75,4	29,5	75,3	48,5	78,6	64,5	80,9	42,3	77,8	31,3	82,8	40,3	73,1	37,9	70,6
49,7	77,8	42,5	77,7	86,8	81,1	91,1	83,5	60,3	80,2	43,2	85,5	76,6	75,3	60,9	72,7
180,0	80,1	90,0	80,0	166,5	83,5	141,5	86,0	95,0	82,7	111,3	88,2	150,0	77,5	164,0	74,8
$\infty$	80,9	$\infty$	81,9	$\infty$	85,2	$\infty$	90,2	$\infty$	86,4	$\infty$	89,6	$\infty$	78,7	$\infty$	76,1
$C^{\text{th}}$	2580		2492		2491		2434		2584		2625		2521		2481
Q( $\infty$ )/c	385		316		325		364		367		394		416		412

**Tableau F.3.** Enregistrements de température, capacité thermique et valeur asymptotique de la chaleur dégagée des bétons en conditions adiabatiques (t en h,  $\theta$  en °C,  $C^{\text{th}}$  en kJ/K/m<sup>3</sup>, Q/c en J/g) (suite)

c <sub>a</sub> 45fs <sub>a</sub> 30		c <sub>a</sub> 55fs <sub>a</sub> 20		c <sub>a</sub> 65fs <sub>a</sub> 05		c <sub>a</sub> 65fs <sub>a</sub> 10		c <sub>a</sub> 65fs <sub>a</sub> 30		c <sub>a</sub> 35fs <sub>b</sub> 10		c <sub>a</sub> 55fs <sub>b</sub> 10		c <sub>a</sub> 35fs <sub>c</sub> 10	
t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$
0,0	21,8	0,0	21,3	0,0	20,6	0,0	20,5	0,0	20,5	0,0	22,8	0,0	21,9	0,0	21,8
7,5	24,1	6,1	23,5	4,4	22,5	3,9	22,6	5,0	22,7	6,5	24,8	5,6	24,0	11,2	23,9
14,3	26,4	7,9	25,7	6,0	24,3	5,7	24,6	6,7	24,9	13,9	26,9	6,9	26,1	15,8	26,0
15,6	28,7	8,7	28,0	7,1	26,2	6,7	26,7	7,6	27,1	15,0	28,9	7,8	28,2	16,7	28,1
16,2	30,9	9,3	30,2	7,8	28,1	7,5	28,7	8,3	29,2	15,6	31,0	8,4	30,4	17,2	30,2
16,7	33,2	9,8	32,4	8,6	30,0	8,2	30,8	8,8	31,4	16,0	33,0	8,9	32,5	17,6	32,3
17,1	35,5	10,1	34,7	9,1	31,8	8,7	32,9	9,2	33,6	16,3	35,1	9,3	34,6	17,9	34,4
17,4	37,8	10,5	36,9	9,6	33,7	9,2	34,9	9,6	35,8	16,5	37,1	9,6	36,7	18,1	36,5
17,8	40,1	10,8	39,1	10,1	35,6	9,6	37,0	9,9	37,9	16,7	39,2	9,9	38,8	18,3	38,7
18,2	42,4	11,2	41,4	10,6	37,5	10,1	39,1	10,4	40,1	17,0	41,2	10,3	40,9	18,6	40,8
18,6	44,7	11,6	43,6	11,1	39,4	10,5	41,1	10,8	42,3	17,2	43,3	10,7	43,0	18,8	42,9
19,0	47,0	12,0	45,8	11,6	41,2	11,1	43,2	11,3	44,5	17,5	45,3	11,1	45,1	19,1	45,0
19,5	49,3	12,6	48,1	12,3	43,1	11,8	45,2	11,9	46,7	17,9	47,3	11,6	47,2	19,5	47,1
20,1	51,5	13,2	50,3	13,1	45,0	12,5	47,3	12,5	48,8	18,2	49,4	12,1	49,3	19,8	49,2
20,7	53,8	13,9	52,5	14,2	46,9	13,6	49,4	13,3	51,0	18,6	51,4	12,8	51,4	20,3	51,3
21,5	56,1	14,8	54,8	15,4	48,7	14,7	51,4	14,1	53,2	19,1	53,5	13,5	53,5	20,7	53,4
22,4	58,4	15,9	57,0	16,9	50,6	16,1	53,5	15,1	55,4	19,6	55,5	14,4	55,7	21,3	55,5
23,4	60,7	17,0	59,2	18,6	52,5	17,9	55,6	16,2	57,6	20,3	57,6	15,3	57,8	22,1	57,6
24,6	63,0	18,1	61,5	20,7	54,4	20,1	57,6	17,4	59,7	21,1	59,6	16,3	59,9	22,9	59,7
26,2	65,3	19,3	63,7	23,1	56,2	22,6	59,7	18,6	61,9	22,0	61,7	17,3	62,0	24,0	61,8
28,6	67,6	20,8	65,9	26,1	58,1	25,3	61,7	19,9	64,1	23,1	63,7	18,5	64,1	25,1	64,0
32,1	69,8	23,3	68,2	29,7	60,0	28,7	63,8	21,5	66,3	24,7	65,8	20,2	66,2	26,8	66,1
37,9	72,1	28,0	70,4	34,8	61,9	33,9	65,9	24,2	68,5	27,3	67,8	23,0	68,3	29,7	68,2
47,6	74,4	40,2	72,6	42,7	63,7	43,2	67,9	28,2	70,6	32,3	69,9	29,1	70,4	36,2	70,3
69,8	76,7	90,3	74,9	58,3	65,6	62,6	70,0	40,2	72,8	49,2	71,9	48,5	72,5	64,8	72,4
122,0	79,0	241,0	77,1	108,0	67,5	162,1	72,1	123,0	75,0	87,3	74,0	84,4	74,6	156,0	74,5
$\infty$	82,1	$\infty$	77,5	$\infty$	69,5	$\infty$	73,1	$\infty$	76,0	$\infty$	76,2	$\infty$	76,5	$\infty$	75,5
$C^{\text{th}}$	2486		2537		2570		2591		2582		2488		2567		2487
Q( $\infty$ )/c	450		465		446		454		486		335		433		338

**Tableau F.4.** Enregistrements de température, capacité thermique et valeur asymptotique de la chaleur dégagée des bétons en conditions adiabatiques ( $t$  en h,  $\theta$  en  $^{\circ}\text{C}$ ,  $C^{\text{th}}$  en  $\text{kJ/K/m}^3$ ,  $Q/c$  en  $\text{J/g}$ ) (suite)

$c_a55fs_c10$		$c_a35fs_d10$		$c_a55fs_d10$		$c_a30cv_a10$		$c_a30cv_a20$		$c_a35cv_a30$		$c_a45cv_a10$		$c_a45cv_a20$	
$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$
0,0	21,8	0,0	22,2	0,0	22,2	0,0	20,9	0,0	20,9	0,0	20,9	0,0	21,4	0,0	20,4
5,5	24,0	12,8	24,2	5,4	24,3	1,7	23,5	1,2	23,0	3,2	24,1	6,7	23,6	6,7	22,5
7,0	26,2	20,1	26,3	7,0	26,4	16,9	26,0	16,2	25,1	19,5	26,6	8,5	25,9	10,1	24,5
7,9	28,4	21,2	28,4	7,9	28,5	22,8	28,6	27,3	27,3	23,1	29,2	9,4	28,1	11,2	26,6
8,5	30,6	21,8	30,5	8,6	30,6	24,1	31,1	29,0	29,4	24,7	31,7	10,1	30,3	12,0	28,7
9,0	32,8	22,2	32,6	9,1	32,7	24,8	33,7	29,8	31,6	25,6	34,2	10,6	32,6	12,5	30,7
9,5	35,0	22,5	34,7	9,6	34,8	25,4	36,2	30,4	33,8	26,3	36,7	11,0	34,8	13,0	32,8
9,8	37,2	22,8	36,8	9,9	37,0	25,8	38,8	30,8	35,9	26,8	39,2	11,4	37,1	13,4	34,9
10,2	39,4	23,0	38,9	10,3	39,1	26,2	41,4	31,2	38,1	27,3	41,7	11,7	39,3	13,7	36,9
10,6	41,6	23,3	41,0	10,6	41,2	26,5	43,9	31,6	40,2	27,7	44,2	12,1	41,6	14,1	39,0
11,0	43,8	23,5	43,1	11,0	43,3	26,9	46,5	32,0	42,4	28,1	46,8	12,5	43,8	14,4	41,1
11,5	46,0	23,8	45,2	11,5	45,4	27,2	49,0	32,4	44,5	28,5	49,3	13,0	46,1	14,9	43,1
12,1	48,2	24,2	47,3	12,1	47,5	27,6	51,6	32,8	46,7	28,9	51,8	13,5	48,3	15,4	45,2
12,7	50,4	24,6	49,4	12,7	49,6	28,0	54,1	33,3	48,9	29,4	54,3	14,2	50,6	16,0	47,3
13,5	52,6	25,0	51,4	13,4	51,8	28,5	56,7	33,9	51,0	30,0	56,8	14,9	52,8	16,7	49,3
14,3	54,8	25,5	53,5	14,2	53,9	29,0	59,3	34,4	53,2	30,6	59,3	15,7	55,0	17,5	51,4
15,3	57,0	26,1	55,6	15,0	56,0	29,7	61,8	35,1	55,3	31,4	61,8	16,8	57,3	18,4	53,5
16,5	59,2	26,8	57,7	16,1	58,1	30,6	64,4	35,9	57,5	32,4	64,4	18,2	59,5	19,6	55,6
17,9	61,4	27,7	59,8	17,2	60,2	31,8	66,9	37,0	59,6	33,7	66,9	19,9	61,8	20,9	57,6
19,3	63,6	28,7	61,9	18,4	62,3	33,5	69,5	38,5	61,8	35,1	69,4	22,3	64,0	22,8	59,7
21,0	65,8	29,8	64,0	19,7	64,4	36,0	72,0	40,4	64,0	36,9	71,9	25,6	66,3	25,1	61,8
23,6	68,0	31,5	66,1	21,3	66,5	39,5	74,6	43,0	66,1	39,7	74,4	30,4	68,5	28,3	63,8
28,7	70,2	34,0	68,2	23,8	68,7	45,3	77,2	46,6	68,3	45,8	76,9	36,5	70,8	32,2	65,9
44,4	72,4	38,8	70,3	28,4	70,8	61,8	79,7	53,3	70,4	70,5	79,4	49,1	73,0	38,3	68,0
83,1	74,6	51,8	72,4	46,5	72,9	107,6	82,3	78,4	72,6	137,0	81,9	102,6	75,3	54,0	70,0
168,0	76,8	81,9	74,5	129,0	75,0	172,5	84,8	348,0	74,7	255,0	84,5	294,0	77,5	345,1	72,1
$\infty$	78,0	$\infty$	78,1	$\infty$	76,1	$\infty$	87,1	$\infty$	75,3	$\infty$	85,8	$\infty$	78,0	$\infty$	72,4
$C^{\text{th}}$	2562		2486		2566		2498		2428		2500		2513		2485
$Q(\infty)/c$	452		352		430		324		299		354		414		397

**Tableau F.5.** Enregistrements de température, capacité thermique et valeur asymptotique de la chaleur dégagée des bétons en conditions adiabatiques ( $t$  en h,  $\theta$  en °C,  $C^{\text{th}}$  en kJ/K/m<sup>3</sup>,  $Q/c$  en J/g) (suite)

$c_a45cv_a30$		$c_a45cv_a50$		$c_a55cv_a30$		$c_a65cv_a10$		$c_a65cv_a20$		$c_a65cv_a50$		$c_a30cv_b10$		$c_a35cv_b30$	
$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$
0,0	20,5	0,0	20,5	0,0	21,1	0,0	20,5	0,0	20,5	0,0	20,2	0,0	22,9	0,0	21,9
7,3	22,4	6,7	22,5	11,8	22,9	5,5	22,6	5,0	22,4	5,6	22,4	5,6	25,3	5,6	24,4
14,8	24,3	17,1	24,5	17,1	24,8	8,2	24,7	6,7	24,3	7,5	24,6	20,7	27,7	22,2	26,8
16,3	26,2	19,5	26,5	18,2	26,6	9,4	26,7	7,8	26,2	8,6	26,8	24,6	30,1	24,4	29,2
17,2	28,1	20,7	28,5	19,0	28,5	10,2	28,8	8,6	28,1	9,4	29,0	25,7	32,5	25,4	31,7
17,8	30,0	21,6	30,5	19,6	30,3	10,9	30,9	9,3	30,0	10,1	31,2	26,5	34,9	26,1	34,1
18,3	31,9	22,3	32,5	20,1	32,2	11,4	33,0	9,9	31,9	10,6	33,4	27,0	37,2	26,6	36,6
18,7	33,8	22,9	34,5	20,5	34,0	11,9	35,1	10,4	33,8	11,1	35,6	27,4	39,6	27,1	39,0
19,1	35,7	23,4	36,5	21,0	35,9	12,4	37,1	10,8	35,7	11,6	37,8	27,8	42,0	27,5	41,4
19,5	37,6	23,8	38,5	21,5	37,7	12,9	39,2	11,4	37,6	12,0	40,0	28,2	44,4	28,0	43,9
19,9	39,5	24,3	40,5	22,2	39,6	13,5	41,3	11,9	39,5	12,6	42,2	28,5	46,8	28,5	46,3
20,3	41,4	24,8	42,5	23,0	41,4	14,2	43,4	12,6	41,4	13,3	44,4	28,9	49,1	29,0	48,8
20,8	43,3	25,4	44,4	23,8	43,3	15,1	45,5	13,4	43,3	14,2	46,6	29,3	51,5	29,6	51,2
21,5	45,2	26,0	46,4	24,8	45,1	16,1	47,5	14,5	45,2	15,2	48,8	29,7	53,9	30,3	53,7
22,1	47,1	26,7	48,4	25,9	47,0	17,2	49,6	15,8	47,1	16,4	51,0	30,2	56,3	31,1	56,1
22,9	49,1	27,5	50,4	27,2	48,8	18,4	51,7	17,2	49,0	17,8	53,2	30,8	58,7	32,1	58,5
23,8	51,0	28,4	52,4	28,8	50,7	19,9	53,8	19,1	50,9	19,4	55,4	31,6	61,1	33,4	61,0
24,9	52,9	29,5	54,4	30,7	52,5	21,5	55,9	21,2	52,8	21,2	57,6	32,6	63,4	35,4	63,4
26,1	54,8	30,9	56,4	33,1	54,4	23,8	57,9	23,6	54,7	23,0	59,8	33,9	65,8	38,1	65,9
27,7	56,7	32,5	58,4	35,9	56,2	26,5	60,0	26,4	56,6	24,9	62,0	36,2	68,2	41,7	68,3
29,8	58,6	34,4	60,4	39,5	58,1	29,8	62,1	29,7	58,5	27,1	64,2	39,6	70,6	46,7	70,7
32,4	60,5	36,9	62,4	44,1	59,9	34,3	64,2	33,5	60,4	29,9	66,4	45,4	73,0	56,1	73,2
35,8	62,4	40,5	64,4	51,0	61,8	40,3	66,3	38,4	62,3	35,1	68,6	55,8	75,4	84,5	75,6
40,8	64,3	47,5	66,4	63,8	63,6	48,5	68,3	44,4	64,2	51,2	70,8	73,8	77,7	153,0	78,1
50,2	66,2	72,3	68,4	101,5	65,5	65,7	70,4	54,4	66,1	148,6	73,0	104,9	80,1	271,1	80,5
260,0	68,1	302,9	70,4	353,0	67,3	300,0	72,5	93,0	68,0	455,5	75,2	150,0	82,5	418,6	83,0
$\infty$	68,4	$\infty$	71,1	$\infty$	68,4	$\infty$	73,0	$\infty$	71,7	$\infty$	75,2	$\infty$	86,9	$\infty$	85,2
$C^{\text{th}}$	2448		2454		2468		2608		2549		2561		2492		2476
$Q(\infty)/c$	388		392		474		459		474		476		337		374

**Tableau F.6.** Enregistrements de température, capacité thermique et valeur asymptotique de la chaleur dégagée des bétons en conditions adiabatiques ( $t$  en h,  $\theta$  en °C,  $C^{\text{th}}$  en kJ/K/m<sup>3</sup>,  $Q/c$  en J/g) (suite)

$c_a45cv_b10$		$c_a45cv_b20$		$c_a45cv_b30$		$c_a45cv_b50$		$c_a55cv_b30$		$c_a65cv_b10$		$c_a65cv_b20$		$c_a65cv_b50$	
$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$
0,0	21,7	0,0	21,0	0,0	21,2	0,0	21,3	0,0	21,5	0,0	20,7	0,0	20,3	0,0	20,3
9,1	24,0	7,6	23,1	9,1	23,5	7,0	23,7	10,4	23,7	4,5	22,7	4,7	22,3	4,6	22,5
14,5	26,3	17,6	25,2	15,9	25,8	22,5	26,1	15,5	25,9	6,4	24,7	6,7	24,4	6,5	24,6
15,7	28,6	19,3	27,3	17,7	28,1	25,6	28,6	16,6	28,1	7,6	26,7	7,9	26,5	7,6	26,7
16,4	30,9	20,2	29,4	18,8	30,4	27,0	31,0	17,3	30,2	8,5	28,7	8,8	28,5	8,5	28,8
16,9	33,2	20,7	31,5	19,6	32,7	28,0	33,4	17,8	32,4	9,2	30,8	9,5	30,6	9,2	30,9
17,2	35,5	21,2	33,6	20,2	35,0	28,8	35,9	18,3	34,6	9,8	32,8	10,2	32,6	9,8	33,1
17,6	37,7	21,6	35,7	20,7	37,3	29,4	38,3	18,7	36,8	10,4	34,8	10,7	34,7	10,3	35,2
18,0	40,0	21,9	37,8	21,1	39,6	30,0	40,7	19,2	39,0	10,9	36,8	11,3	36,8	10,8	37,3
18,3	42,3	22,3	40,0	21,6	41,9	30,5	43,1	19,7	41,1	11,5	38,8	11,9	38,8	11,4	39,4
18,8	44,6	22,8	42,1	22,1	44,1	31,1	45,6	20,3	43,3	12,1	40,8	12,6	40,9	12,0	41,5
19,3	46,9	23,3	44,2	22,6	46,4	31,7	48,0	21,1	45,5	12,9	42,8	13,4	43,0	12,7	43,7
19,9	49,2	23,9	46,3	23,2	48,7	32,4	50,4	21,8	47,7	13,9	44,9	14,5	45,0	13,6	45,8
20,5	51,5	24,6	48,4	24,0	51,0	33,0	52,9	22,8	49,8	15,1	46,9	15,9	47,1	14,8	47,9
21,3	53,8	25,4	50,5	24,8	53,3	33,8	55,3	23,8	52,0	16,7	48,9	17,5	49,1	16,2	50,0
22,2	56,0	26,3	52,6	25,7	55,6	34,8	57,7	24,9	54,2	18,6	50,9	19,5	51,2	18,0	52,1
23,5	58,3	27,5	54,7	26,9	57,9	35,9	60,1	26,4	56,4	20,7	52,9	22,0	53,3	20,1	54,3
25,0	60,6	29,0	56,8	28,3	60,2	37,3	62,6	28,3	58,6	23,4	54,9	24,9	55,3	22,6	56,4
27,1	62,9	30,9	58,9	30,3	62,5	39,1	65,0	30,5	60,7	26,6	56,9	28,5	57,4	25,5	58,5
30,0	65,2	33,6	61,0	32,9	64,8	41,2	67,4	33,4	62,9	30,8	59,0	33,0	59,5	28,7	60,6
34,4	67,5	37,7	63,2	36,2	67,0	43,7	69,9	37,2	65,1	37,0	61,0	39,8	61,5	32,7	62,7
42,0	69,8	44,2	65,3	41,0	69,3	46,8	72,3	42,0	67,3	46,6	63,0	48,8	63,6	37,4	64,9
53,3	72,0	52,7	67,4	47,6	71,6	52,0	74,7	48,7	69,5	61,9	65,0	60,9	65,6	43,3	67,0
76,9	74,3	69,1	69,5	63,3	73,9	66,9	77,1	60,3	71,6	85,2	67,0	80,2	67,7	53,4	69,1
144,6	76,6	119,4	71,6	122,5	76,2	126,0	79,6	103,4	73,8	146,9	69,0	139,8	69,8	93,0	71,2
330,0	78,9	311,0	73,7	312,0	78,5	330,0	82,0	282,0	76,0	346,2	71,0	269,0	71,8	319,1	73,3
$\infty$	80,0	$\infty$	75,3	$\infty$	79,4	$\infty$	83,0	$\infty$	77,5	$\infty$	72,7	$\infty$	74,3	$\infty$	74,5
$C^{\text{th}}$	2516		2464		2500		2501		2518		2597		2585		2561
$Q(\infty)/c$	428		426		415		408		475		455		473		466



**Tableau F.7.** Enregistrements de température, capacité thermique et valeur asymptotique de la chaleur dégagée des bétons en conditions adiabatiques ( $t$  en h,  $\theta$  en  $^{\circ}\text{C}$ ,  $C^{\text{th}}$  en  $\text{kJ/K/m}^3$ ,  $Q/c$  en  $\text{J/g}$ ) (suite)

$c_a35cv_c20$		$c_a55cv_c20$		$c_a35cv_d20$		$c_a55cv_d20$		$c_a35cv_e20$		$c_a55cv_e20$	
$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$	$t$	$\theta$
0,0	22,9	0,0	21,3	0,0	21,8	0,0	22,3	0,0	21,1	0,0	21,0
8,9	25,1	10,5	23,3	5,6	24,1	10,9	24,3	4,6	23,5	10,0	23,1
16,8	27,4	14,2	25,4	17,3	26,5	15,1	26,4	20,1	25,9	13,9	25,2
18,2	29,6	15,3	27,5	19,4	28,9	16,1	28,4	23,1	28,3	14,9	27,3
18,8	31,9	16,0	29,5	20,3	31,2	16,7	30,5	24,2	30,7	15,6	29,3
19,2	34,1	16,5	31,6	20,9	33,6	17,2	32,5	24,8	33,1	16,2	31,4
19,6	36,4	16,9	33,7	21,3	36,0	17,7	34,6	25,3	35,5	16,7	33,5
19,9	38,6	17,4	35,8	21,7	38,4	18,1	36,6	25,8	37,9	17,1	35,6
20,2	40,8	17,8	37,8	22,1	40,7	18,5	38,7	26,1	40,3	17,5	37,6
20,4	43,1	18,2	39,9	22,4	43,1	18,9	40,7	26,5	42,7	17,9	39,7
20,7	45,3	18,8	42,0	22,8	45,5	19,4	42,8	26,9	45,1	18,5	41,8
21,0	47,6	19,4	44,0	23,2	47,8	20,0	44,8	27,3	47,5	19,1	43,9
21,4	49,8	20,2	46,1	23,6	50,2	20,7	46,9	27,7	49,9	19,9	46,0
21,7	52,1	21,1	48,2	24,0	52,6	21,5	48,9	28,2	52,3	20,7	48,0
22,1	54,3	22,0	50,2	24,5	54,9	22,3	51,0	28,7	54,7	21,6	50,1
22,6	56,6	23,0	52,3	25,0	57,3	23,2	53,0	29,3	57,0	22,6	52,2
23,1	58,8	24,2	54,4	25,7	59,7	24,3	55,1	30,0	59,4	23,9	54,3
23,8	61,0	25,8	56,4	26,6	62,0	25,8	57,1	30,9	61,8	25,5	56,4
24,7	63,3	27,7	58,5	27,9	64,4	27,5	59,2	32,2	64,2	27,5	58,4
26,0	65,5	30,1	60,6	29,4	66,8	29,7	61,2	34,0	66,6	29,9	60,5
27,7	67,8	33,1	62,7	31,8	69,2	32,5	63,3	36,6	69,0	33,2	62,6
30,0	70,0	37,4	64,7	34,7	71,5	36,2	65,3	40,4	71,4	37,9	64,7
33,1	72,3	42,9	66,8	38,5	73,9	41,0	67,4	45,8	73,8	44,5	66,8
37,4	74,5	50,9	68,9	44,2	76,3	47,6	69,4	54,8	76,2	54,2	68,8
44,9	76,8	61,9	70,9	56,9	78,6	58,6	71,5	77,4	78,6	71,2	70,9
75,0	79,0	121,0	73,0	90,0	81,0	87,0	73,5	135,0	81,0	132,0	73,0
$\infty$	81,6	$\infty$	75,0	$\infty$	85,1	$\infty$	77,4	$\infty$	84,5	$\infty$	75,2
$C^{\text{th}}$	2508		2528		2509		2526		2507		2527
$Q(\infty)/c$	329		457		354		471		355		464

**Tableau F.8.** Enregistrements de température, capacité thermique et valeur asymptotique de la chaleur dégagée des bétons en conditions adiabatiques (t en h,  $\theta$  en  $^{\circ}\text{C}$ ,  $C^{\text{th}}$  en  $\text{kJ/K/m}^3$ ,  $Q/c$  en  $\text{J/g}$ ) (suite et fin)

$c_b25$		$c_b45$		$c_b45f_{s_a}10$		$c_b45c_{v_a}20$		$c_b45f_c20$	
t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$
0,0	21,2	0,0	21,2	0,0	21,9	0,0	21,0	0,0	19,3
7,0	23,4	4,2	22,9	11,4	24,0	10,6	23,1	8,6	21,4
52,2	25,7	5,4	24,6	12,2	26,1	12,0	25,2	11,1	23,6
65,9	28,0	6,1	26,3	12,8	28,1	12,7	27,2	11,9	25,8
70,8	30,2	6,7	28,0	13,2	30,2	13,3	29,3	12,4	27,9
73,6	32,5	7,2	29,7	13,6	32,2	13,7	31,4	12,9	30,1
75,6	34,7	7,7	31,4	13,9	34,3	14,1	33,4	13,3	32,3
77,1	37,0	8,1	33,1	14,2	36,3	14,4	35,5	13,6	34,4
78,4	39,2	8,6	34,9	14,5	38,4	14,8	37,6	13,9	36,6
79,5	41,5	9,1	36,6	14,8	40,5	15,2	39,7	14,3	38,8
80,4	43,8	9,6	38,3	15,2	42,5	15,7	41,7	14,6	40,9
81,2	46,0	10,3	40,0	15,6	44,6	16,3	43,8	15,0	43,1
82,0	48,3	11,1	41,7	16,0	46,6	17,0	45,9	15,6	45,2
82,8	50,5	12,0	43,4	16,6	48,7	17,8	47,9	16,2	47,4
83,5	52,8	13,1	45,1	17,2	50,8	18,7	50,0	17,0	49,6
84,2	55,0	14,4	46,8	17,8	52,8	19,7	52,1	17,8	51,7
85,0	57,3	15,8	48,5	18,5	54,9	20,7	54,2	18,7	53,9
85,9	59,6	17,6	50,2	19,3	56,9	21,9	56,2	19,8	56,1
87,0	61,8	19,8	51,9	20,1	59,0	23,3	58,3	21,2	58,2
88,4	64,1	22,8	53,6	21,0	61,0	25,1	60,4	23,0	60,4
90,1	66,3	26,9	55,3	22,0	63,1	27,5	62,4	25,5	62,6
92,4	68,6	33,3	57,0	23,3	65,2	30,5	64,5	29,4	64,7
95,2	70,8	42,9	58,7	25,2	67,2	34,1	66,6	34,9	66,9
100,4	73,1	59,0	60,4	28,9	69,3	39,4	68,7	45,5	69,1
114,2	75,4	88,1	62,1	43,1	71,3	49,6	70,7	66,1	71,2
167,1	77,6	167,0	63,8	134,0	73,4	156,0	72,8	300,0	73,4
$\infty$	81,5	$\infty$	65,7	$\infty$	74,4	$\infty$	73,5	$\infty$	73,9
$C^{\text{th}}$	2498		2491		2521		2494		2581
$Q(\infty)/c$	275		374		385		406		355

**Tableau F.9.** Enregistrements de température, capacité thermique<sup>11</sup> et valeur asymptotique de chaleur des pâtes de fumée de silice et de chaux en conditions semi-adiabatiques (t en h,  $\theta$  en °C,  $C^{\text{th}}$  en J/K, Q/z en J/g)

xfs <sub>a</sub> -p1		xfs <sub>a</sub> -p2		xfs <sub>a</sub> -p3		xfs <sub>a</sub> -2		xfs <sub>c</sub>		xfs <sub>d</sub>	
t	θ	t	θ	t	θ	t	θ	t	θ	t	θ
0,0	22,8	0,0	22,0	0,0	20,6	0,0	19,8	0,0	20,6	0,0	22,4
7,1	24,0	8,0	23,7	8,0	22,0	9,9	21,0	6,1	21,9	7,4	23,9
11,5	25,1	13,6	25,5	14,7	23,4	15,9	22,3	10,9	23,1	12,4	25,4
15,5	26,3	18,3	27,2	19,8	24,8	21,8	23,5	14,9	24,4	17,4	26,9
19,5	27,5	22,8	29,0	24,3	26,2	26,8	24,8	18,5	25,7	22,2	28,4
23,4	28,7	27,0	30,7	28,4	27,6	31,5	26,0	22,2	27,0	27,0	29,9
27,5	29,9	31,0	32,5	32,1	29,0	35,5	27,3	25,7	28,2	31,7	31,4
30,7	31,1	34,6	34,3	35,6	30,5	38,9	28,5	29,2	29,5	35,8	32,9
33,4	32,3	38,0	36,0	38,9	31,9	42,1	29,8	32,1	30,8	39,8	34,4
35,8	33,5	41,3	37,8	42,1	33,3	45,0	31,0	34,7	32,1	43,8	35,9
38,5	34,7	44,5	39,5	45,5	34,7	47,9	32,3	37,4	33,3	47,3	37,4
41,2	35,9	47,5	41,3	49,2	36,1	50,8	33,5	40,3	34,6	50,8	38,9
44,0	37,1	50,5	43,0	53,0	37,5	54,6	34,8	43,2	35,9	54,3	40,4
47,2	38,3	53,4	44,8	57,1	38,9	58,5	36,0	46,3	37,2	57,7	41,9
51,2	39,5	56,2	46,6	61,3	40,3	62,7	37,3	49,8	38,5	61,0	43,4
55,4	40,7	58,9	48,3	65,7	41,7	67,7	38,5	53,8	39,7	64,6	44,9
59,8	41,9	61,6	50,1	70,3	43,1	73,3	39,8	58,0	41,0	68,3	46,4
64,6	43,1	64,3	51,8	75,1	44,5	78,9	41,0	62,6	42,3	71,8	47,9
70,4	44,2	67,1	53,6	80,3	45,9	85,3	42,3	67,7	43,6	76,0	49,4
77,6	45,4	69,9	55,4	85,9	47,4	91,9	43,5	73,9	44,8	80,7	50,9
85,7	46,6	73,1	57,1	92,2	48,8	99,9	44,8	81,1	46,1	85,9	52,4
95,4	47,8	76,8	58,9	100,9	50,2	109,5	46,0	89,9	47,4	93,0	53,9
113,0	49,0	82,2	60,6	112,8	51,6	122,7	47,3	104,5	48,7	106,9	55,4
148,5	50,2	93,1	62,4	136,6	53,0	146,3	48,5	140,8	49,9	135,0	56,9
216,5	51,4	131,7	64,1	201,7	54,4	197,7	49,8	209,9	51,2	198,0	58,4
324,0	52,6	324,0	65,9	324,0	55,8	300,0	51,0	312,0	52,5	327,0	59,9
∞	55,0	∞	67,1	∞	58,1	∞	53,7	∞	55,1	∞	62,2
C <sup>th</sup> éch.	-	5785 <sup>12</sup>		-	6000 <sup>13</sup>		6015		6006		
totale	-	7301		-	7622		7635		7628		
Q(t <sub>f</sub> )/z	-	501		-	-		508		595		
δ	-	4 %		-	-		5 %		4 %		
Q(∞)/z	-	-		-	539		-		-		

<sup>11</sup> Contrairement au cas des bétons, la capacité thermique donnée pour les pâtes de pouzzolane et de chaux correspond au volume réellement testé et prend en compte l'histoire de température réelle de la pâte ainsi que le degré d'activité pouzzolanique de la pouzzolane en fin d'essai.

<sup>12</sup> Cet échantillon a été élaboré dans le cadre d'études préparatoires et sa composition n'est donc pas identique à celles des autres pâtes de pouzzolane et de chaux. Ceci explique qu'on ait une capacité thermique également assez différente des autres.

<sup>13</sup> Ne connaissant pas le degré d'activité pouzzolanique de la fumée de silice en fin d'essai, on a pris, pour l'échantillon testé, une capacité thermique moyenne de 6000 J/K (voir annexe E).

**Tableau F.10.** Enregistrements de température, capacité thermique et valeur asymptotique de chaleur des pâtes de cendre volante et de chaux en conditions semi-adiabatiques (t en h,  $\theta$  en °C,  $C^{\text{th}}$  en J/K, Q/z en J/g)

XCV <sub>a</sub>		XCV <sub>b</sub>		XCV <sub>c</sub>		XCV <sub>d</sub>		XCV <sub>e</sub>	
t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$	t	$\theta$
0,0	19,7	0,0	21,2	0,0	19,1	0,0	18,6	0,0	20,3
17,3	20,4	8,1	21,9	13,4	19,6	17,5	19,0	9,2	20,8
39,9	21,2	38,9	22,6	23,2	20,0	30,6	19,4	22,0	21,2
59,5	22,0	79,2	23,2	41,3	20,4	45,8	19,7	36,4	21,7
76,5	22,7	114,0	23,9	53,6	20,8	60,7	20,1	59,3	22,2
94,6	23,5	149,8	24,6	67,9	21,2	72,1	20,5	82,6	22,7
112,9	24,2	179,4	25,3	84,3	21,6	87,3	20,9	97,7	23,1
128,8	25,0	212,3	26,0	99,5	22,0	102,5	21,3	116,7	23,6
144,8	25,8	241,7	26,7	111,8	22,4	117,7	21,6	135,8	24,1
159,4	26,5	269,7	27,4	125,5	22,8	133,4	22,0	154,9	24,6
174,9	27,3	295,7	28,1	145,2	23,2	156,2	22,4	172,5	25,0
189,4	28,0	321,8	28,8	155,0	23,7	178,9	22,8	186,8	25,5
203,0	28,8	347,7	29,4	170,0	24,1	190,9	23,2	204,1	26,0
216,2	29,6	373,8	30,1	181,9	24,5	206,5	23,5	223,2	26,5
230,6	30,3	403,2	30,8	191,7	24,9	224,9	23,9	238,7	27,0
245,5	31,1	431,5	31,5	206,4	25,3	240,1	24,3	253,3	27,4
261,0	31,9	463,6	32,2	216,4	25,7	257,4	24,7	270,3	27,9
278,1	32,6	496,3	32,9	231,6	26,1	268,8	25,1	284,6	28,4
295,7	33,4	532,0	33,6	243,9	26,5	280,2	25,4	302,5	28,9
315,0	34,1	571,7	34,3	256,2	26,9	295,3	25,8	321,6	29,3
337,8	34,9	617,7	35,0	270,0	27,3	312,0	26,2	336,5	29,8
362,9	35,7	668,2	35,7	283,8	27,8	326,4	26,6	351,7	30,3
393,5	36,4	733,9	36,3	296,1	28,2	338,4	27,0	368,1	30,8
423,5	37,2	817,9	37,0	306,7	28,6	352,2	27,3	385,9	31,2
474,0	37,9	919,8	37,7	317,7	29,0	364,3	27,7	402,7	31,7
542,1	38,7	1081,9	38,4	329,0	29,4	378,0	28,1	424,0	32,2
$\infty$	43,5	$\infty$	42,3	$\infty$	40,9	$\infty$	38,2	$\infty$	41,2
$C^{\text{th}}$ éch.	5944		5967		5997		5997		5997
totale	7581		7604		7618		7619		7619
Q(t <sub>f</sub> )/z	300		273		163		151		189
$\delta$	8 %		11 %		11 %		13 %		12 %
Q( $\infty$ )/z	375		-		-		-		-

**Tableau F.11.** Enregistrements de chaleur du béton  $c_{a55}$  et des pâtes  $xf_{sa}$  et  $xcv_a$  en conditions isothermes (t en h,  $\theta$  en °C, Q/c en J/g)

$c_{a55}$									$xf_{sa}$			$xcv_a$		
$\approx 20\text{ °C}$			$\approx 30\text{ °C}$			$\approx 50\text{ °C}$			$\approx 50\text{ °C}$			$\approx 50\text{ °C}$		
t	$\theta$	Q/c	t	$\theta$	Q/c	t	$\theta$	Q/c	t	$\theta$	Q/z	t	$\theta$	Q/z
0,0	20,1	0	0,0	30,0	0	0,0	50,0	0	0,0	49,1	0	0,0	51,0	0
3,9	20,5	12	2,6	30,3	12	0,7	50,6	11	0,5	50,3	11	1,1	50,9	5
6,2	20,6	25	3,6	30,3	24	1,1	50,9	21	0,8	50,6	23	1,7	50,7	11
7,6	20,6	37	4,3	30,4	37	1,4	51,0	32	1,1	50,7	34	2,3	50,6	16
8,7	20,7	49	4,9	30,5	49	1,6	50,9	42	1,3	50,8	45	3,0	50,4	21
9,8	20,7	61	5,4	30,5	61	1,9	50,8	53	1,6	50,8	57	3,6	50,3	26
10,7	20,7	74	5,9	30,5	73	2,1	50,7	63	1,9	50,8	68	4,3	50,2	32
11,7	20,6	86	6,4	30,5	85	2,3	50,6	74	2,2	50,8	79	5,1	50,1	37
12,6	20,6	98	6,8	30,5	97	2,5	50,5	84	2,6	50,8	91	5,8	50,1	42
13,5	20,6	111	7,3	30,5	110	2,7	50,4	95	2,9	50,6	102	6,6	50,0	48
14,6	20,6	123	7,9	30,5	122	2,9	50,3	105	3,3	50,6	113	7,5	49,9	53
15,7	20,6	135	8,5	30,4	134	3,2	50,3	116	3,7	50,4	125	8,3	50,0	58
16,9	20,6	148	9,1	30,3	146	3,5	50,3	126	4,1	50,3	136	9,2	50,0	63
18,3	20,5	160	9,9	30,3	158	3,9	50,2	137	4,6	50,3	148	10,2	49,9	69
19,9	20,6	172	10,9	30,3	170	4,4	50,2	147	5,3	50,2	159	11,0	49,9	74
22,1	20,6	184	12,2	30,2	183	5,0	50,1	158	6,0	50,1	170	11,8	49,8	79
25,0	20,6	197	13,9	30,1	195	5,7	50,2	168	7,0	50,0	182	12,7	49,9	84
28,6	20,5	209	16,0	30,1	207	6,6	50,1	179	8,2	49,9	193	13,8	49,9	90
33,7	20,6	221	18,8	30,0	219	7,7	50,0	189	10,2	49,9	204	14,8	49,9	95
41,7	20,4	234	22,1	30,1	231	9,2	50,0	200	12,8	49,8	216	16,1	50,0	100
49,9	20,6	246	25,6	30,1	243	11,1	50,0	210	14,6	49,7	227	17,4	50,2	106
59,5	20,6	258	29,6	30,1	256	13,5	50,0	221	18,7	49,6	238	19,0	50,3	111
71,9	20,5	271	34,9	30,0	268	16,9	49,9	231	22,6	49,6	250	20,7	50,2	116
89,3	20,5	283	42,1	30,0	280	22,4	49,9	242	28,9	49,5	261	23,2	50,2	121
119,9	20,7	295	56,0	30,1	292	38,5	50,0	252	33,4	49,5	272	26,7	50,1	127
182,8	20,7	307	98,9	29,9	304	64,1	50,0	263	43,9	49,5	284	32,7	50,0	132
$\infty$	-	330	$\infty$	-	324	$\infty$	-	273	$\infty$	-	321	$\infty$	-	153

## ANNEXE G

### RESULTATS OBTENUS PAR DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X

Le tableau G.1 donne différentes valeurs relatives à la mesure de l'avancement de l'hydratation déterminées sur la base de résultats de diffractométrie des rayons X<sup>1</sup> :

- échéance de la mesure : valeur indicative exprimée sous forme d'un âge équivalent à 20 °C relatif aux réactions d'hydratation du ciment<sup>2</sup> calculé en prenant une énergie d'activation égale à celle de ces réactions ( $E/R = 4930$  K),
- rapport « r » entre teneur massique de l'échantillon en C<sub>3</sub>S anhydre et teneur massique du ciment en C<sub>3</sub>S,
- teneur massique « c » de l'échantillon en ciment, calculée sur la base d'une teneur en eau égale à la moitié de l'eau initiale, les résultats d'analyse thermique ayant montré que la préparation de l'échantillon conduisait à une évaporation d'environ 50 % de cette dernière,
- degré d'hydratation  $\alpha_{C_3S}$  du C<sub>3</sub>S,
- degré d'hydratation  $\alpha_c$  du ciment.

Leurs modes de calcul ainsi que ceux des incertitudes absolues  $\delta$  qui leurs sont attachées sont détaillés au chapitre II § 3.4.2. Ces valeurs ont été déterminées sur différents bétons.

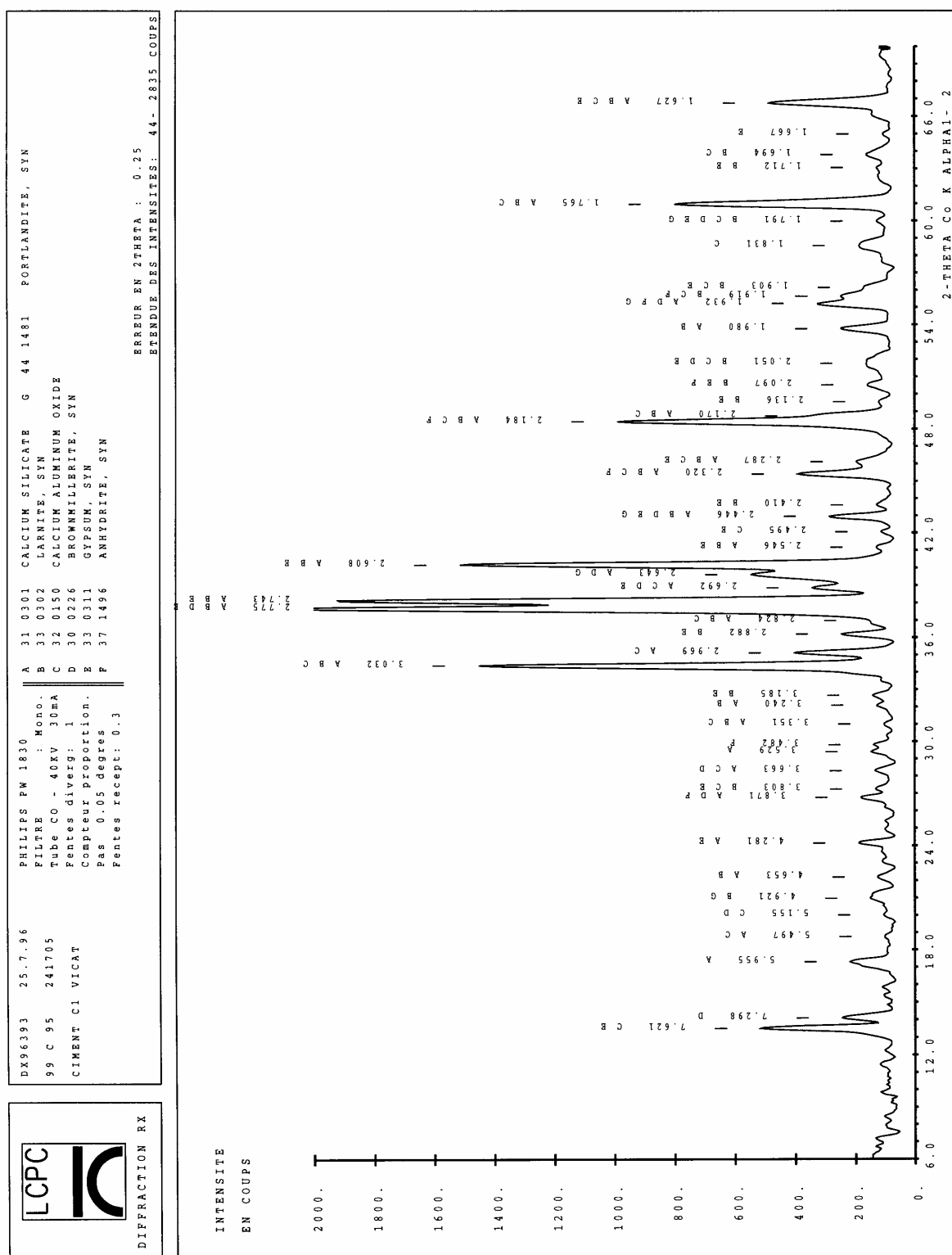
**Tableau G.1.** Avancement de l'hydratation déterminé sur la base des résultats de DRX dans différents bétons

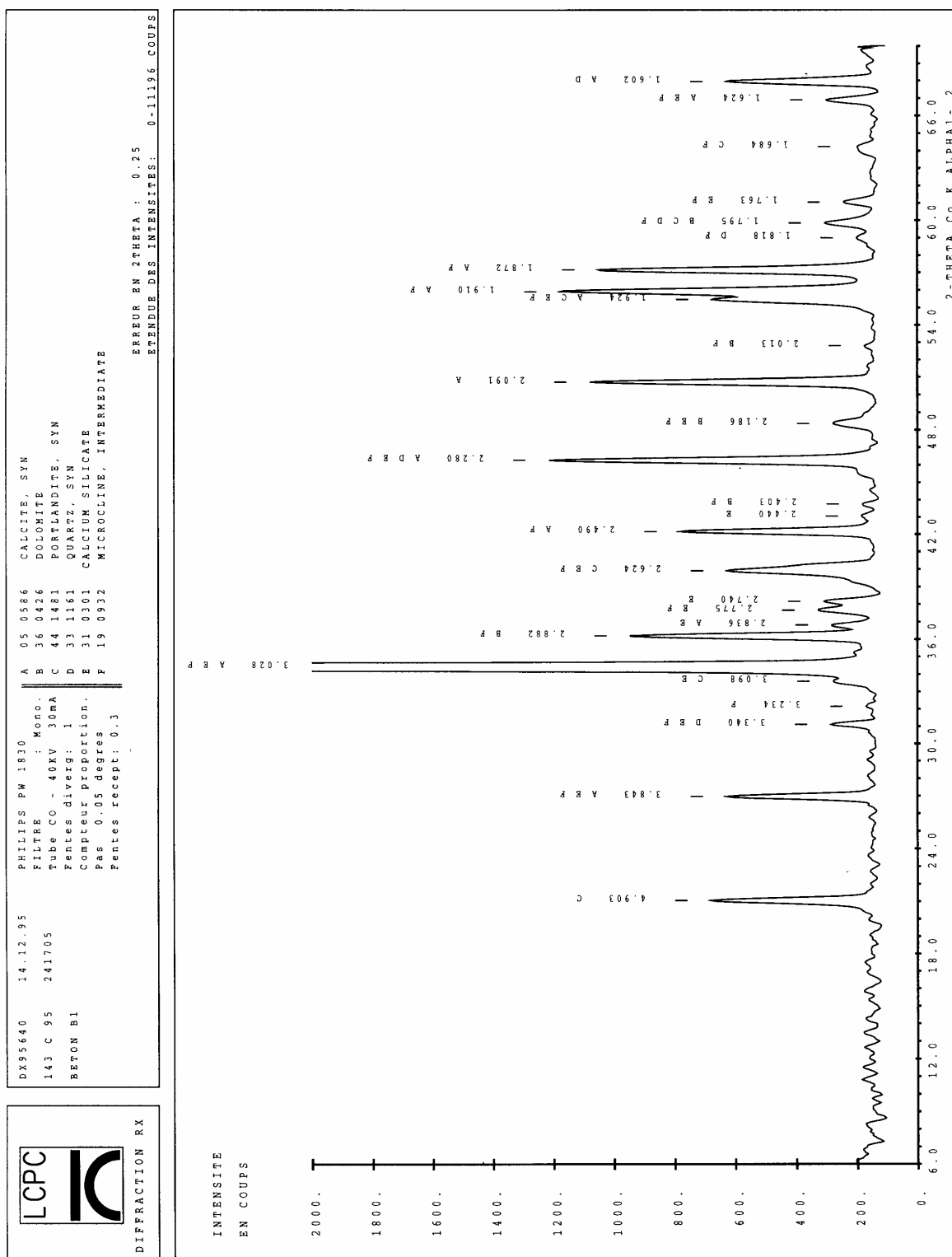
	âge (j)	r	c (g/g)	$\alpha_{C_3S}$	$\alpha_c$	$\delta$				
						r	c	$\alpha_{C_3S}$	---- $\alpha_c$ ----	
c <sub>a</sub> 30	70	0,09	0,34	0,72	<b>0,67</b>	0,04	0,05	0,12	<b>0,08</b>	<b>12 %</b>
c <sub>a</sub> 45	127	0,05	0,30	0,83	<b>0,75</b>	0,02	0,05	0,06	<b>0,06</b>	<b>8 %</b>
c <sub>a</sub> 65	137	0,01	0,19	0,95	<b>0,84</b>	0,03	0,04	0,14	<b>0,10</b>	<b>12 %</b>
c <sub>a</sub> 30fs <sub>a</sub> 10	154	0,13	0,31	0,57	<b>0,56</b>	0,07	0,05	0,25	<b>0,16</b>	<b>28 %</b>
c <sub>a</sub> 45fs <sub>a</sub> 05	163	0,07	0,32	0,79	<b>0,72</b>	0,02	0,05	0,08	<b>0,07</b>	<b>9 %</b>
c <sub>a</sub> 45fs <sub>a</sub> 20	139	0,05	0,21	0,74	<b>0,79</b>	0,02	0,04	0,12	<b>0,09</b>	<b>12 %</b>
c <sub>a</sub> 30cv <sub>a</sub> 20	227	0,13	0,29	0,55	<b>0,55</b>	0,04	0,05	0,15	<b>0,10</b>	<b>18 %</b>
c <sub>a</sub> 45cv <sub>a</sub> 10	248	0,05	0,23	0,77	<b>0,71</b>	0,03	0,04	0,13	<b>0,09</b>	<b>13 %</b>
c <sub>a</sub> 45cv <sub>a</sub> 30	169	0,09	0,20	0,54	<b>0,54</b>	0,05	0,04	0,27	<b>0,17</b>	<b>31 %</b>
c <sub>a</sub> 45cv <sub>b</sub> 10	279	0,05	0,22	0,79	<b>0,72</b>	0,02	0,04	0,12	<b>0,08</b>	<b>11 %</b>
c <sub>a</sub> 45cv <sub>b</sub> 30	204	0,08	0,23	0,66	<b>0,63</b>	0,03	0,04	0,13	<b>0,09</b>	<b>14 %</b>

Les spectres de diffraction des rayons X du ciment c<sub>a</sub> et d'un béton contenant ce ciment (c<sub>a</sub>30) sont donnés à titre d'exemple sur la page suivante.

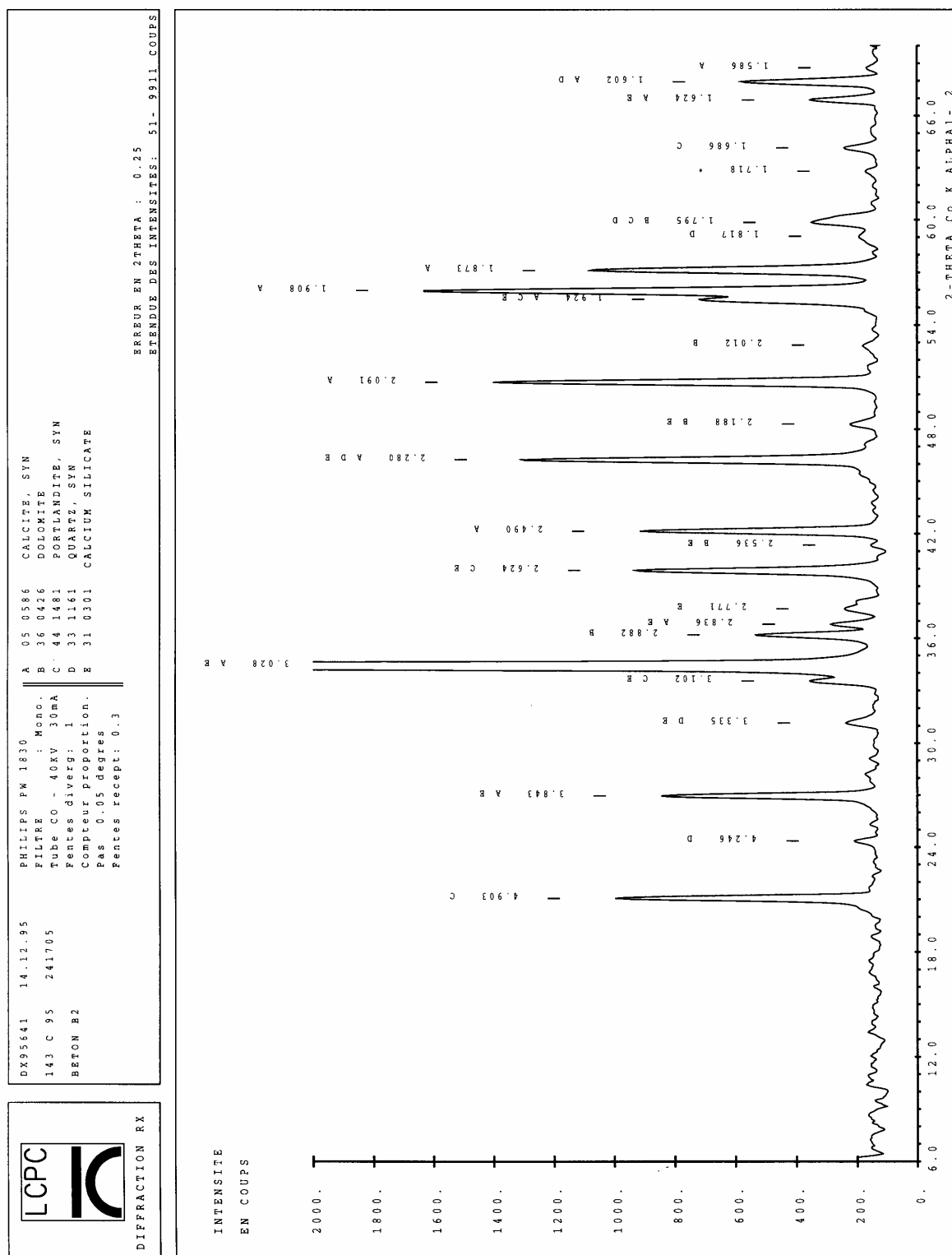
<sup>1</sup> La description de l'appareillage utilisé et du mode opératoire suivi est faite au paragraphe 2.5 du chapitre II. On rappelle que les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur des échantillons faiblement broyés, ce qui explique la forte incertitude qui existe sur le degré d'hydratation de C<sub>3</sub>S calculé à partir des résultats de DRX (jusqu'à 50 % d'incertitude relative). Cette incertitude se reporte naturellement sur la valeur du degré d'hydratation du ciment (jusqu'à 31 % d'incertitude relative).

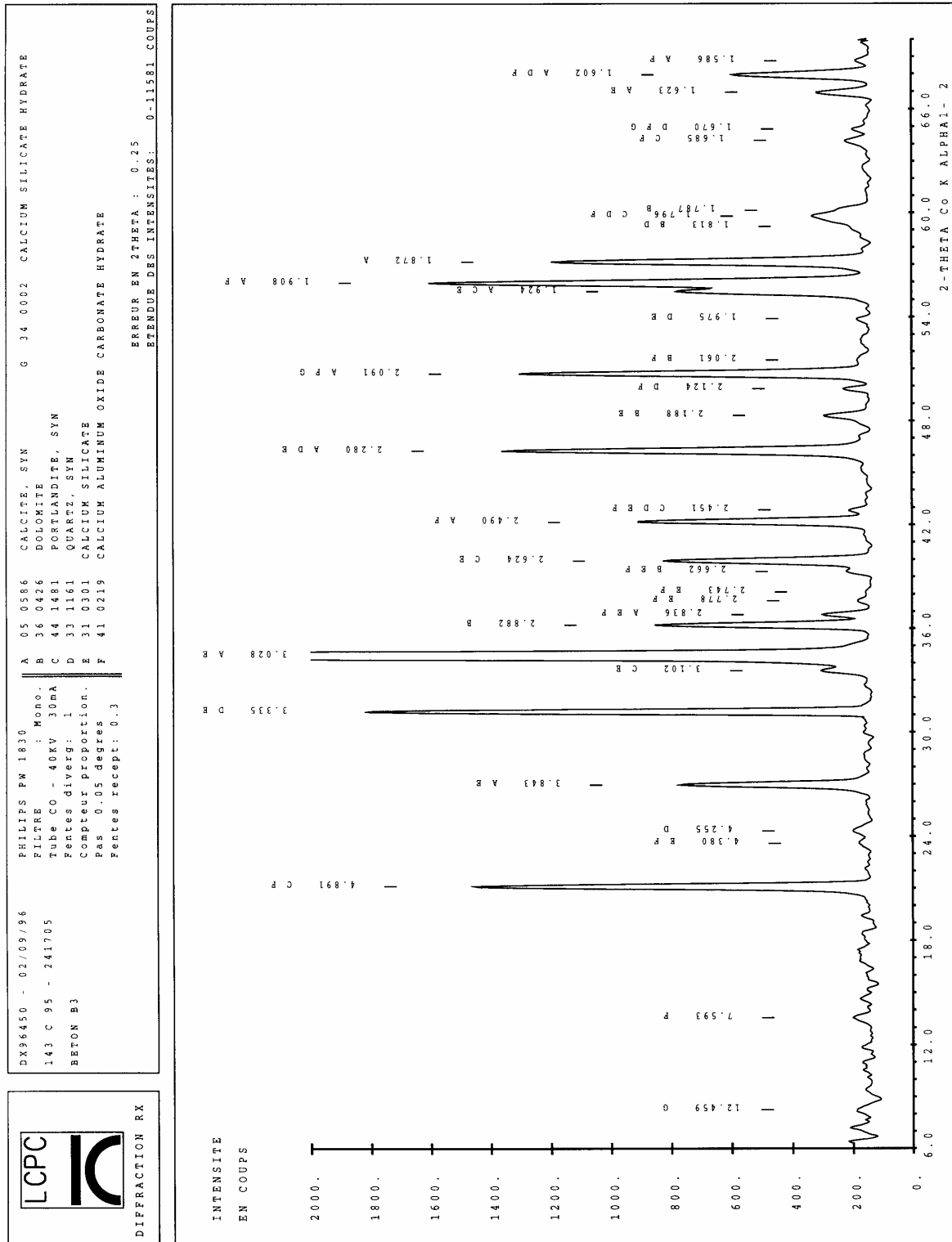
<sup>2</sup> Les réactions d'hydratation du ciment c<sub>a</sub> et la réaction pouzzolanique de la fumée de silice fs<sub>a</sub> avec la chaux ayant des énergies d'activation différentes, on a, à un instant donné, deux âges équivalents différents pour les deux réactions.

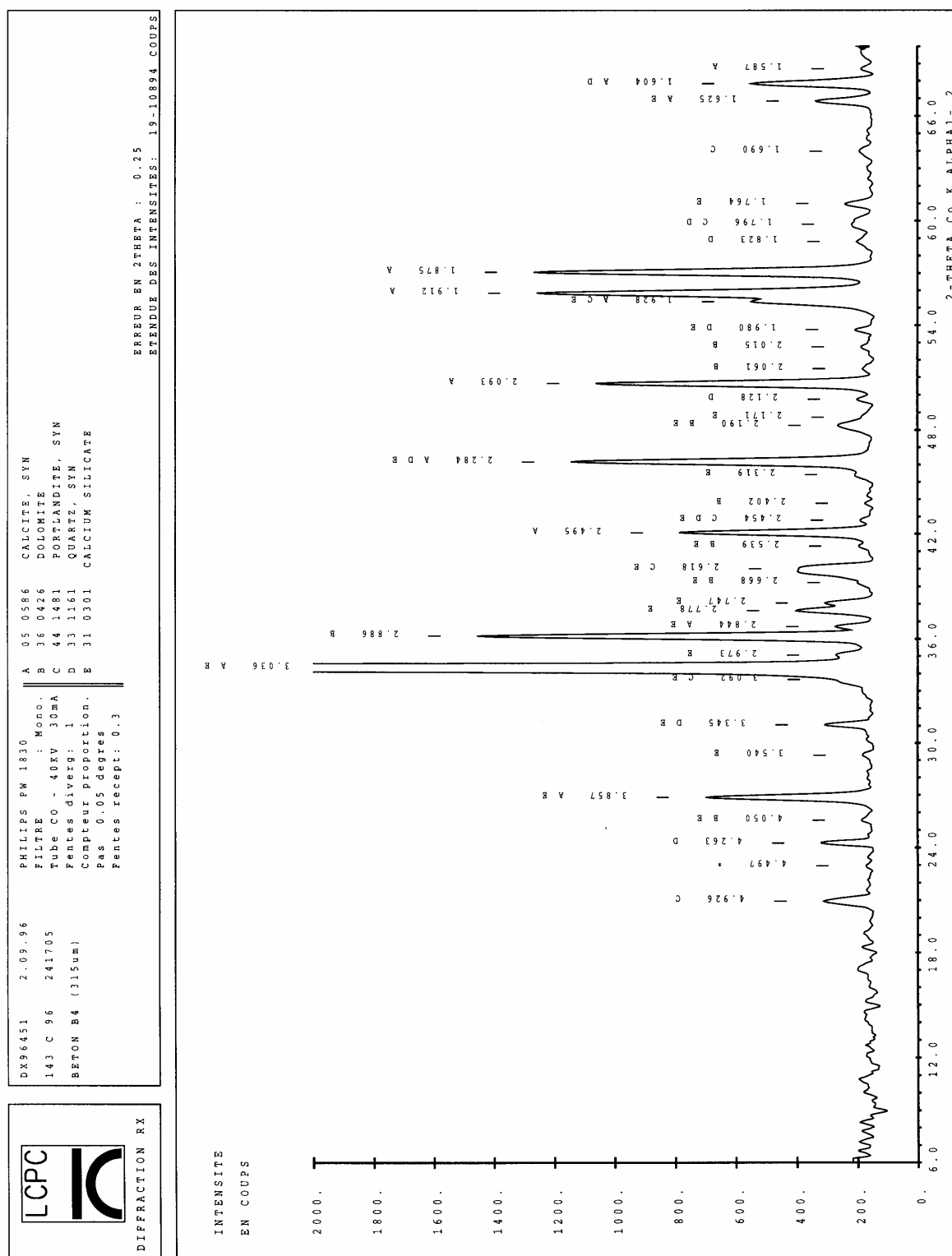
Figure G.1. Spectre de diffraction des rayons X du ciment c<sub>a</sub>


 Figure G.2. Spectre de diffraction des rayons X du béton c<sub>30</sub>



Figure G.3. Spectre de diffraction des rayons X du béton c<sub>a</sub>45


 Figure G.4. Spectre de diffraction des rayons X du béton c<sub>65</sub>

Figure G.5. Spectre de diffraction des rayons X du béton c<sub>a</sub>30fs<sub>a</sub>10

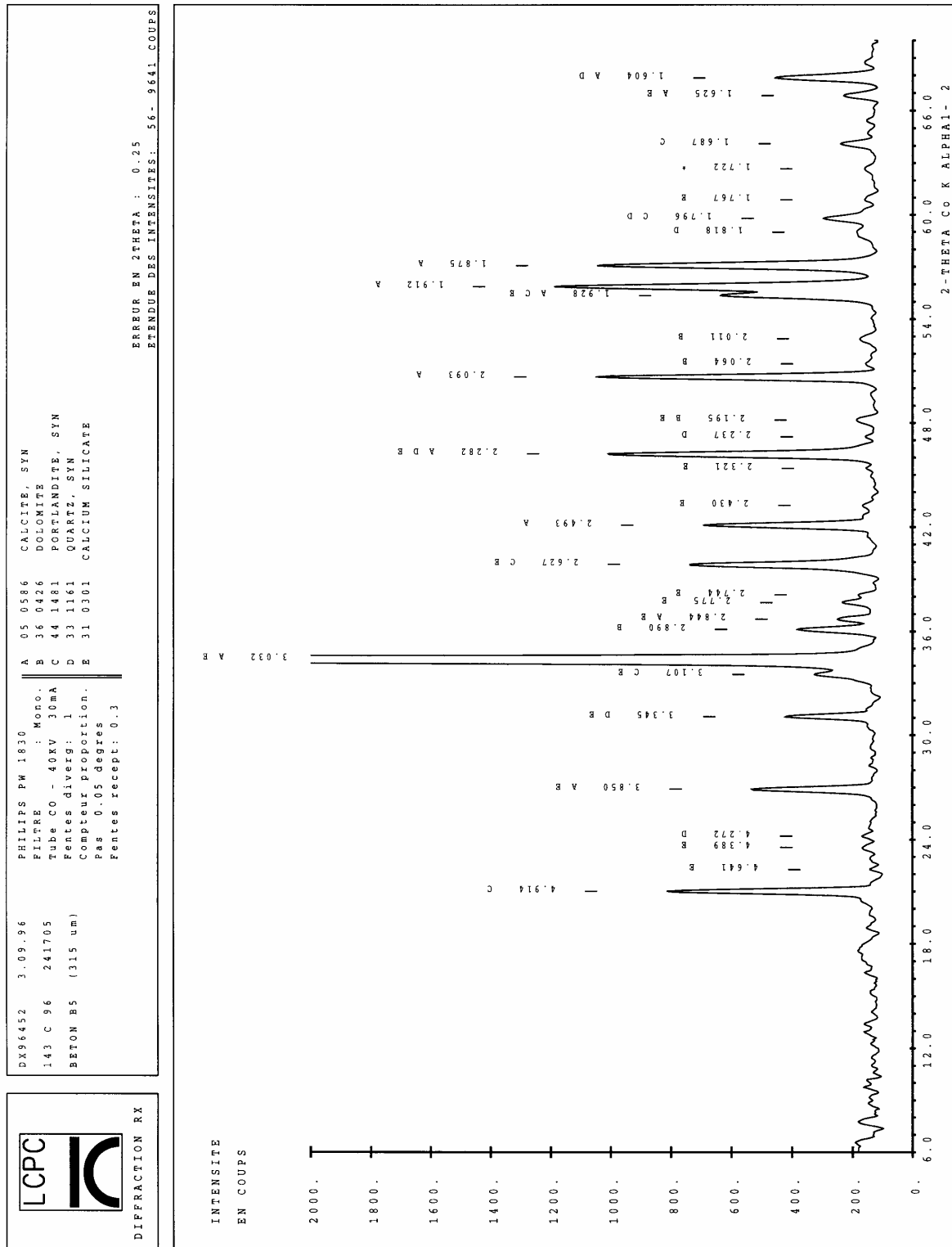
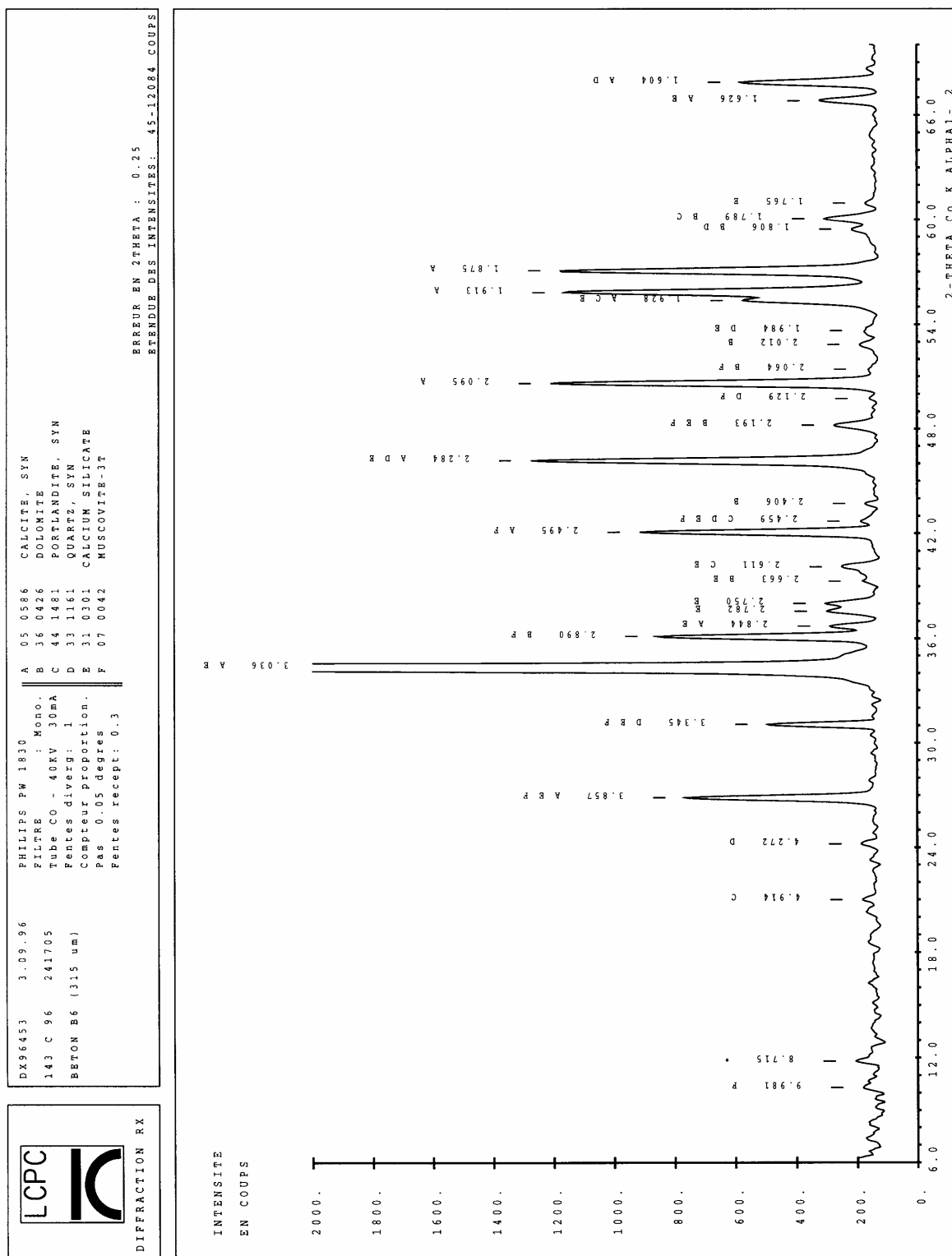
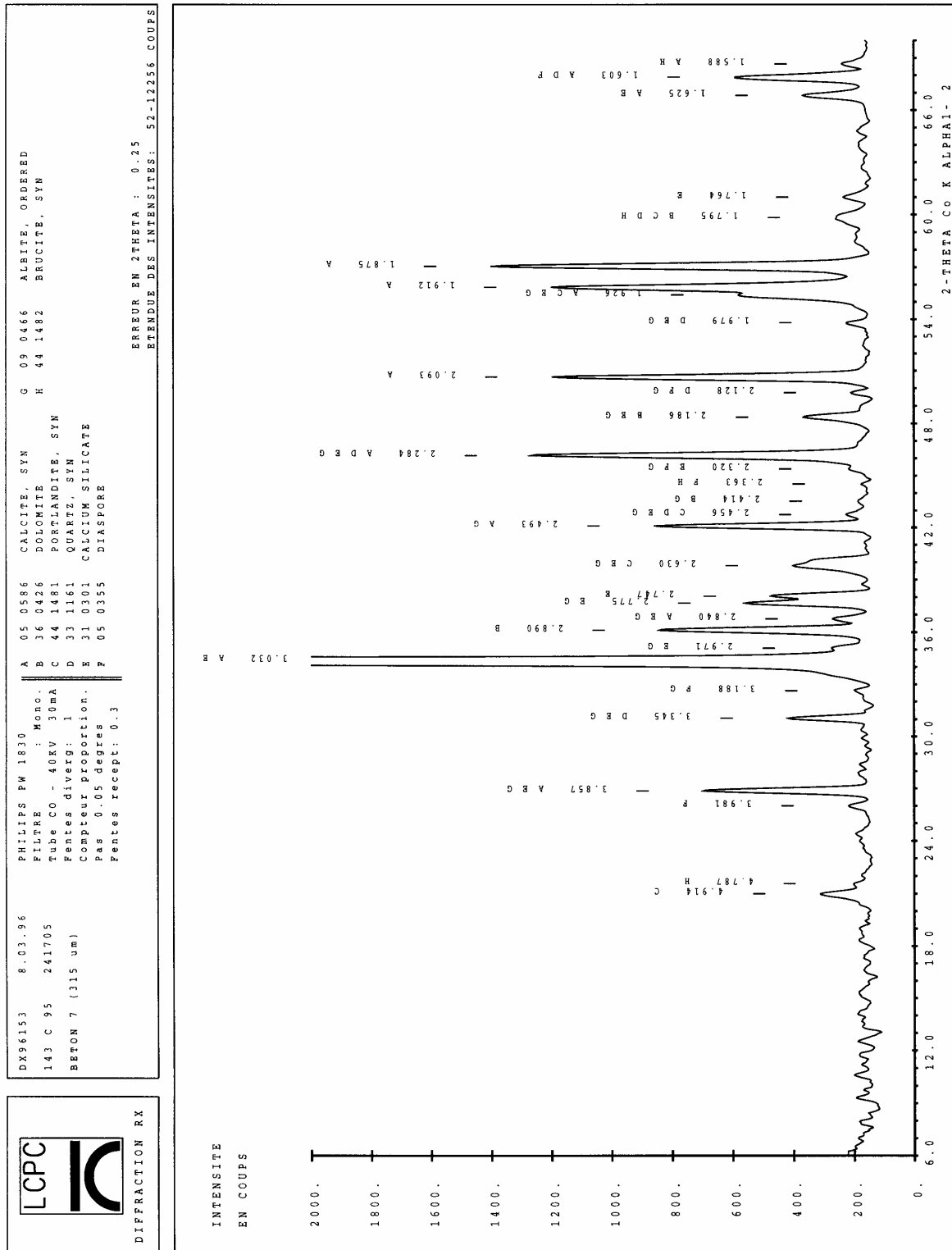
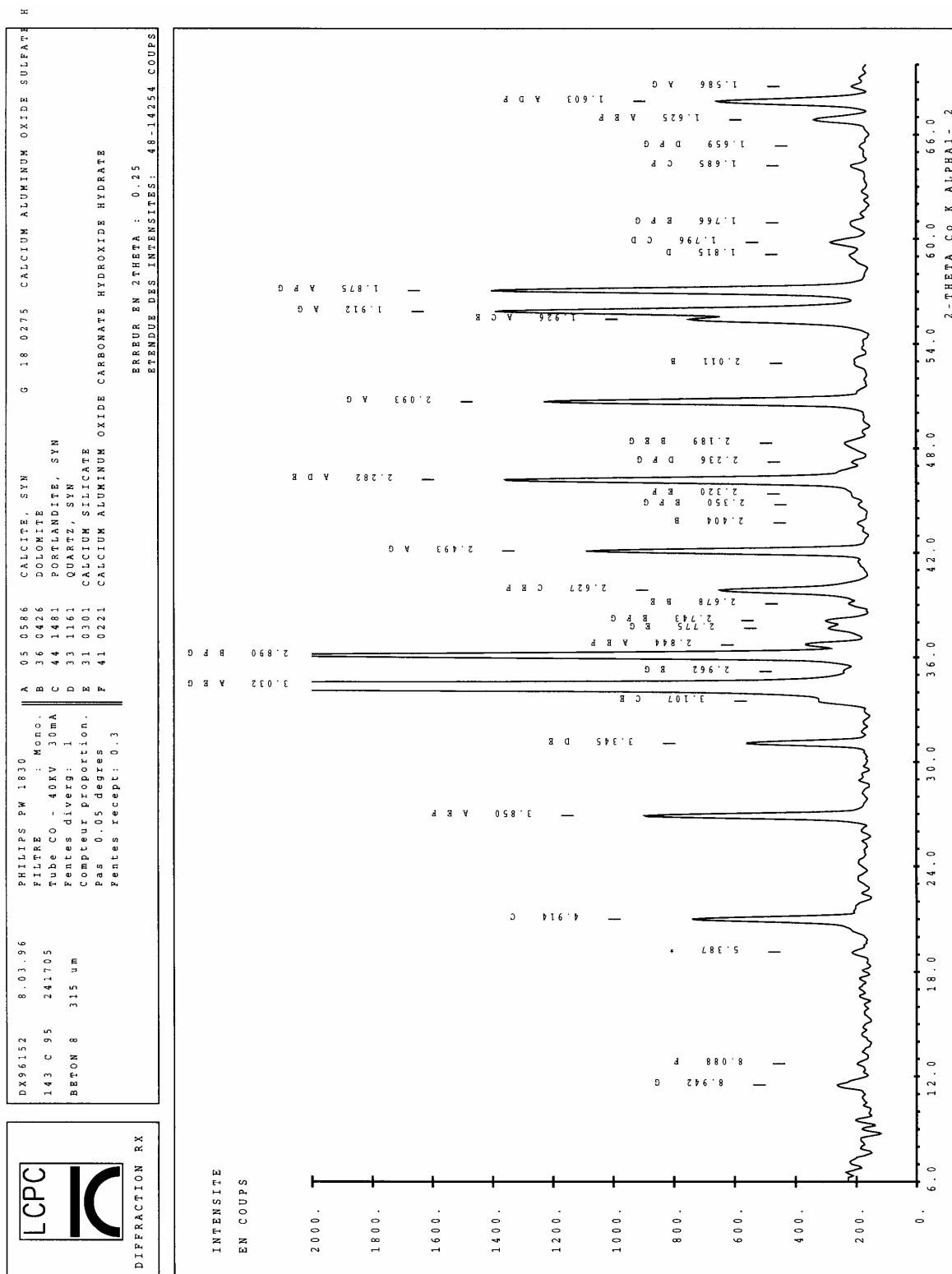


Figure G.6. Spectre de diffraction des rayons X du béton c<sub>45</sub>fs<sub>a05</sub>

Figure G.7. Spectre de diffraction des rayons X du béton c<sub>a</sub>45fs<sub>a</sub>20


 Figure G.8. Spectre de diffraction des rayons X du béton c<sub>a</sub>30cv<sub>a</sub>30

Figure G.9. Spectre de diffraction des rayons X du béton c<sub>a</sub>45cv<sub>a</sub>10

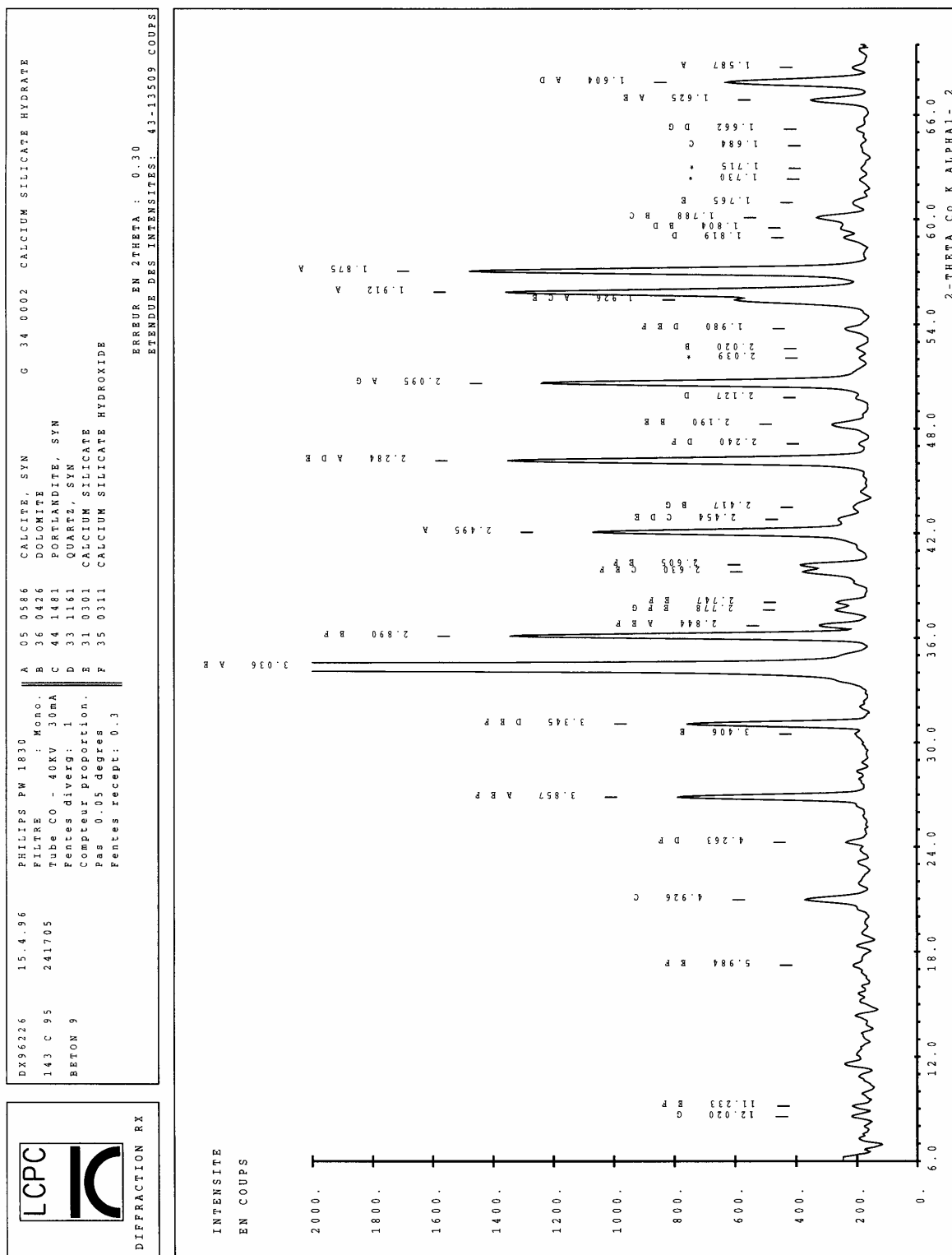
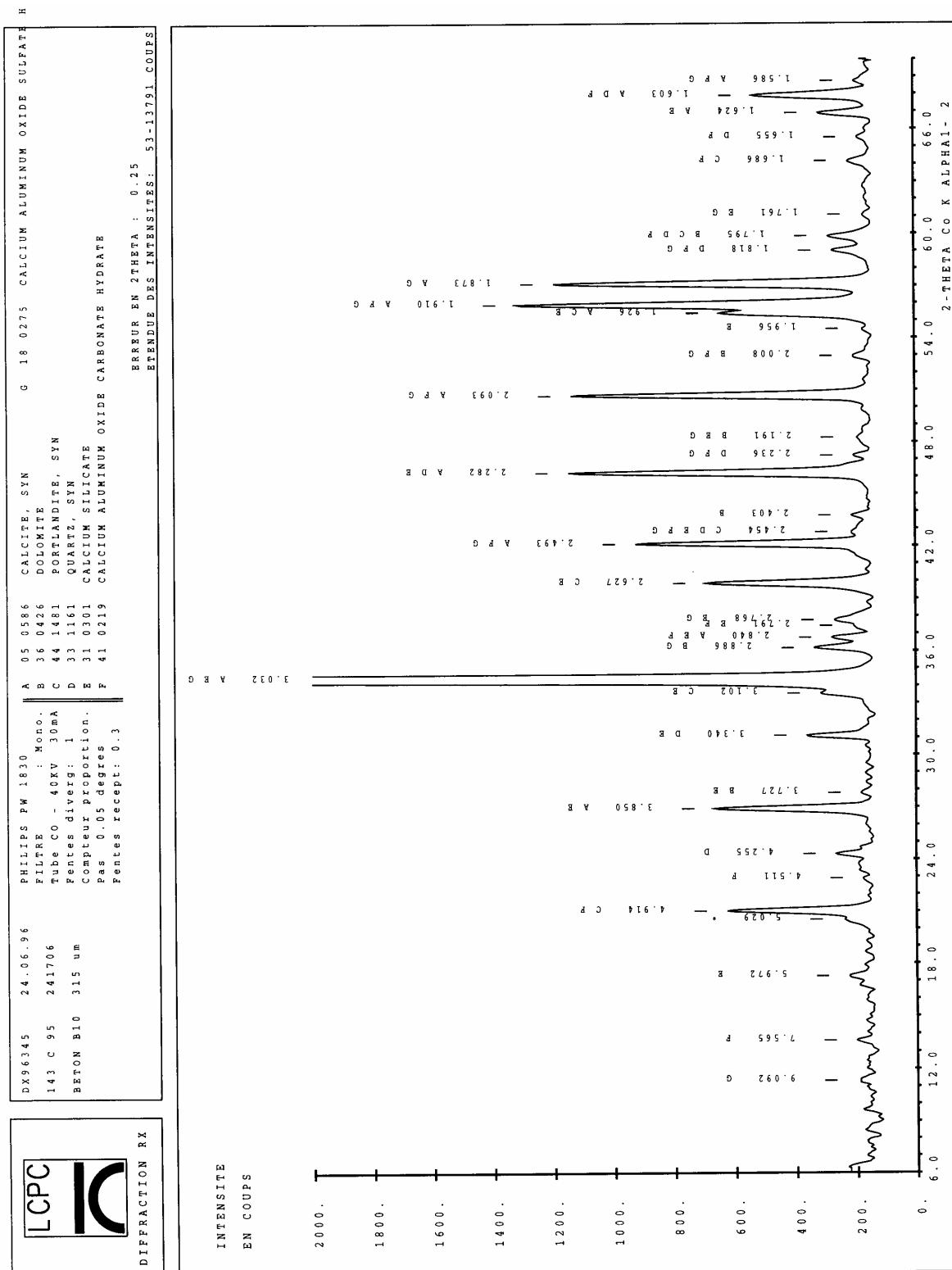
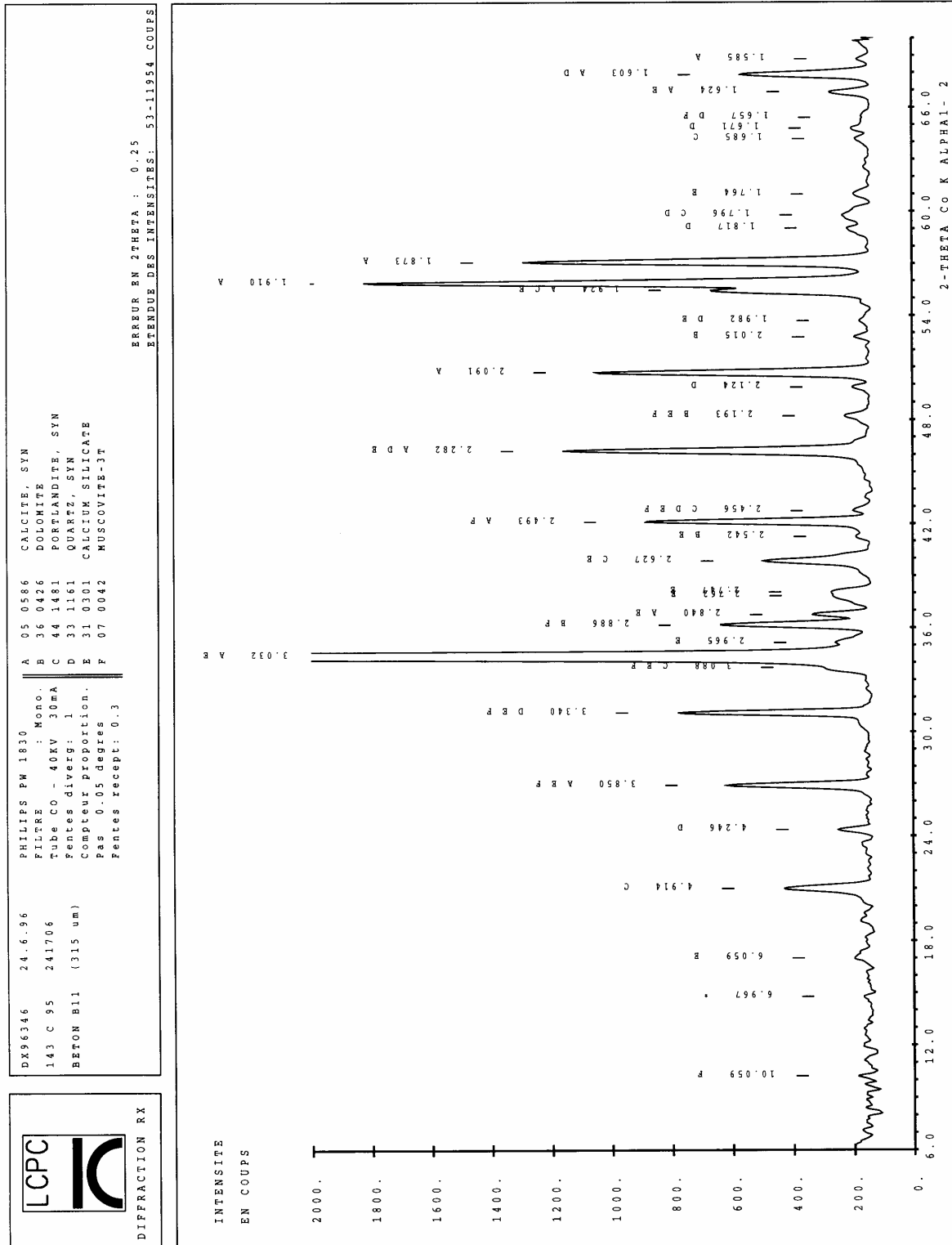


Figure G.10. Spectre de diffraction des rayons X du béton c<sub>a</sub>45cv<sub>a</sub>30



Figure G.11. Spectre de diffraction des rayons X du béton c<sub>a</sub>45cv<sub>b</sub>10


 Figure G.12. Spectre de diffraction des rayons X du béton c<sub>45</sub>cv<sub>b30</sub>



## ANNEXE H

-

### RESULTATS OBTENUS PAR ANALYSES CHIMIQUES ET THERMIQUES

Dans le tableau H.1, on a indiqué les « signatures » obtenues par analyses chimiques et thermiques<sup>1</sup> des bétons et des pâtes de pouzzolane sur lesquels on cherchait à déterminer le degré d'activité pouzzolanique de la fumée de silice ou de la cendre volante utilisée. Ce dernier est obtenu en calculant, par régression linéaire, les proportions de pouzzolane ayant et n'ayant pas réagi dans le mélange. Les signatures des constituants des mélanges sont données en annexe A. Les tableaux H.2 et H.3 donnent pour chaque type de mélange, béton ou pâte, les proportions des différents constituants, le degré d'activité pouzzolanique qu'on en a déduit, ainsi que les incertitudes attachées à ces dernières valeurs. La méthode de calcul de ces différentes valeurs est détaillée au chapitre II paragraphe 3.4.2.

**Tableau H.1.** Signatures de bétons et de pâtes de pouzzolane et de chaux déterminées par analyse thermique et par analyse chimique après attaque à l'acide nitrique 0,25 N (en %)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	RI	----- total	PAF CO <sub>2</sub>	----- H <sub>2</sub> O	MnO	Total
c <sub>a</sub> 30fs <sub>a</sub> 10	7,9	1,20	0,07	0,85	49,7	1,38	0,15	0,35	0,71	5,7	32,0	26,7	5,4	0,02	100,0
c <sub>a</sub> 45fs <sub>a</sub> 05	7,4	1,28	0,07	0,89	50,2	1,24	0,09	0,34	0,83	4,7	32,9	25,5	7,4	0,02	100,0
c <sub>a</sub> 45fs <sub>a</sub> 20	7,3	0,88	0,05	0,63	48,6	1,43	0,13	0,28	0,55	5,9	34,2	28,5	5,7	0,02	100,0
c <sub>a</sub> 30cv <sub>a</sub> 20	7,0	1,89	0,08	0,94	49,0	1,31	0,19	0,48	0,82	6,3	32,1	26,8	5,3	0,02	100,0
c <sub>a</sub> 45cv <sub>a</sub> 10	5,6	1,43	0,06	0,77	50,2	1,32	0,10	0,38	0,52	4,4	35,3	28,8	6,5	0,01	100,0
c <sub>a</sub> 45cv <sub>a</sub> 30	5,3	1,51	0,06	0,71	47,7	1,38	0,10	0,42	0,51	7,3	35,0	29,7	5,3	0,01	100,0
c <sub>a</sub> 45cv <sub>b</sub> 10	5,6	1,18	0,07	0,77	50,1	1,22	0,14	0,36	0,64	4,6	35,3	29,4	5,9	0,01	100,0
c <sub>a</sub> 45cv <sub>b</sub> 30	6,4	1,41	0,08	0,79	47,3	1,11	0,13	0,42	0,69	8,8	32,8	27,7	5,0	0,02	100,0
xfs <sub>a</sub>	14,6	0,10	0,00	0,11	30,1	0,46	0,38	0,63	0,55	9,0	44,1	-	-	0,02	100,0
xfs <sub>c</sub>	19,3	0,08	0,00	0,04	44,1	0,38	0,40	1,45	0,00	15,8	18,4	-	-	0,01	100,0
xfs <sub>d</sub>	22,8	0,65	0,00	0,06	44,0	0,29	0,60	2,35	0,00	11,6	17,6	-	-	0,00	100,0
xcv <sub>a</sub>	10,4	3,90	0,13	0,94	42,8	0,48	0,52	3,07	0,03	16,3	21,5	-	-	0,01	100,0
xcv <sub>b</sub>	9,0	2,73	0,11	0,59	42,7	0,43	0,49	2,60	0,13	20,5	20,7	-	-	0,01	100,0
xcv <sub>c</sub>	4,4	1,55	0,11	0,33	43,3	0,37	0,45	1,78	0,08	27,2	20,4	-	-	0,00	100,0
xcv <sub>d</sub>	5,3	1,12	0,12	0,20	43,4	0,36	0,45	1,77	0,15	27,8	19,4	-	-	0,00	100,0
xcv <sub>e</sub>	5,1	1,43	0,06	0,59	42,9	0,59	0,57	1,99	0,25	23,2	23,3	-	-	0,01	100,0

<sup>1</sup> La description de l'appareillage utilisé et des modes opératoires suivis est faite aux paragraphes 2.3 et 2.4 du chapitre II.

**Tableau H.2.** Proportions des constituants des bétons déterminées par régression linéaire et incertitudes sur les teneurs en pouzzolane et sur le degré d'activité pouzzolanique

	âge (j)	s <sub>a</sub>	g <sub>a</sub> + G <sub>a</sub>	c <sub>a</sub>	z <sub>i</sub>	z <sub>s</sub>	e	$\alpha_z$	$\delta$			
									z <sub>i</sub>	z <sub>s</sub>	$\alpha_z$	
c <sub>a</sub> 30fs <sub>a</sub> 10	154	0,29	0,35	0,26	0,027	0,028	0,04	<b>0,51</b>	0,005	0,001	<b>0,05</b>	<b>10 %</b>
c <sub>a</sub> 45fs <sub>a</sub> 05	163	0,44	0,18	0,29	0,007	0,015	0,07	<b>0,68</b>	0,005	0,001	<b>0,14</b>	<b>21 %</b>
c <sub>a</sub> 45fs <sub>a</sub> 20	139	0,24	0,44	0,21	0,032	0,034	0,05	<b>0,52</b>	0,005	0,001	<b>0,04</b>	<b>08 %</b>
c <sub>a</sub> 30cv <sub>a</sub> 20	227	0,36	0,29	0,25	0,030	0,036	0,04	<b>0,60</b>	0,013	0,004	<b>0,12</b>	<b>21 %</b>
c <sub>a</sub> 45cv <sub>a</sub> 10	248	0,39	0,31	0,23	0,007	0,017	0,06	<b>0,77</b>	0,007	0,002	<b>0,22</b>	<b>28 %</b>
c <sub>a</sub> 45cv <sub>a</sub> 30	169	0,28	0,43	0,17	0,047	0,034	0,04	<b>0,46</b>	0,011	0,003	<b>0,07</b>	<b>16 %</b>
c <sub>a</sub> 45cv <sub>b</sub> 10	279	0,48	0,23	0,22	0,003	0,019	0,05	<b>1,00</b>	0,013	0,004	<b>0,60</b>	<b>60 %</b>
c <sub>a</sub> 45cv <sub>b</sub> 30	204	0,53	0,15	0,20	0,048	0,037	0,04	<b>0,51</b>	0,021	0,006	<b>0,14</b>	<b>27 %</b>

**Tableau H.3.** Proportions des constituants des pâtes de pouzzolane et de chaux déterminées par régression linéaire et incertitudes sur les teneurs en pouzzolane et sur le degré d'activité pouzzolanique

	âge (j)	z <sub>i</sub>	z <sub>s</sub>			x	e	$\alpha_z$	$\delta$				
			total	z <sub>SS</sub>	z <sub>AS</sub>				z <sub>i</sub>	z <sub>s</sub>	z <sub>SS</sub>	z <sub>AS</sub>	$\alpha_z$
xf <sub>s</sub> <sub>a</sub>	13	0,097	0,163	-	-	0,40	0,339	<b>0,63</b>	0,006	0,006	-	-	<b>0,02 4 %</b>
xf <sub>s</sub> <sub>c</sub>	13	0,166	0,215	-	-	0,58	0,037	<b>0,56</b>	0,008	0,008	-	-	<b>0,02 4 %</b>
xf <sub>s</sub> <sub>d</sub>	14	0,123	0,255	-	-	0,59	0,034	<b>0,67</b>	0,014	0,014	-	-	<b>0,03 5 %</b>
xcv <sub>a</sub>	17	0,182	0,200	0,143	0,057	0,57	0,051	<b>0,57</b>	0,014	-	0,016	0,016	<b>0,05 9 %</b>
xcv <sub>b</sub>	28	0,222	0,158	0,118	0,040	0,56	0,055	<b>0,49</b>	0,013	-	0,015	0,015	<b>0,05 11 %</b>
xcv <sub>c</sub>	14	0,288	0,078	0,056	0,022	0,57	0,062	<b>0,29</b>	0,011	-	0,012	0,012	<b>0,05 18 %</b>
xcv <sub>d</sub>	16	0,302	0,080	0,065	0,016	0,57	0,048	<b>0,28</b>	0,011	-	0,012	0,012	<b>0,05 18 %</b>
xcv <sub>e</sub>	18	0,267	0,101	0,077	0,024	0,56	0,070	<b>0,30</b>	0,013	-	0,016	0,016	<b>0,05 18 %</b>

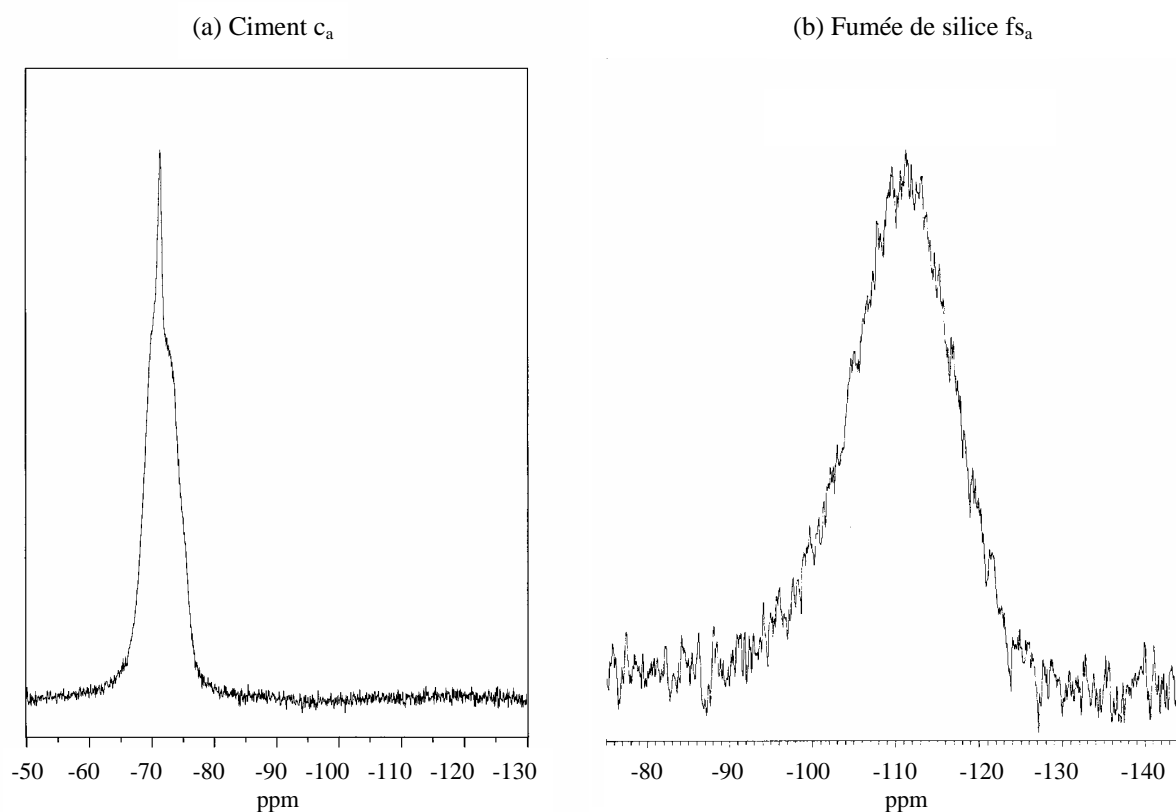
## ANNEXE J

### RESULTATS OBTENUS PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU SILICIUM $^{29}\text{Si}$ ET DE L'ALUMINIUM $^{27}\text{Al}$

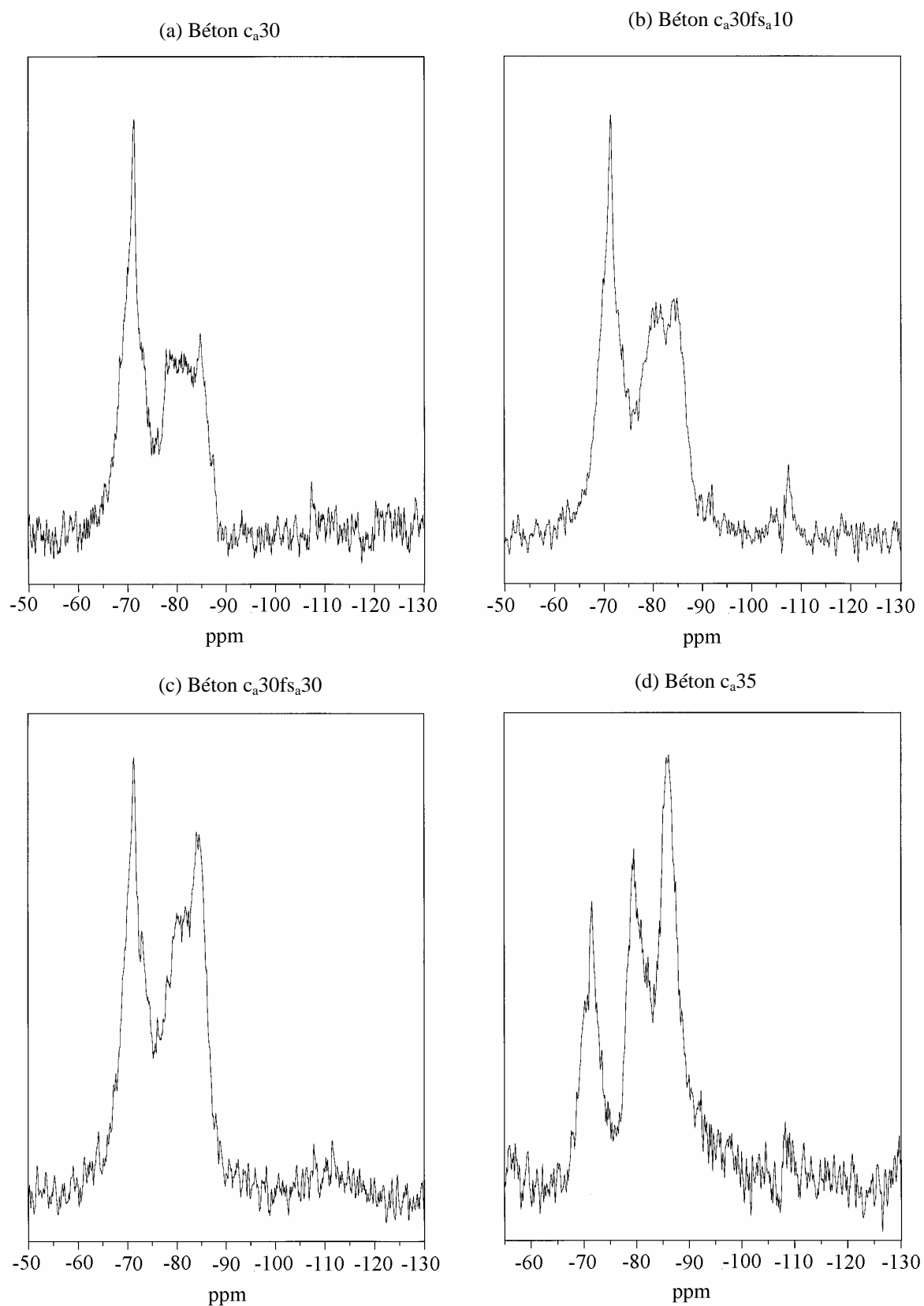
On donne ici les spectres de RMN du  $^{29}\text{Si}$  et les données quantitatives qu'on en a déduites. Pour la RMN du  $^{27}\text{Al}$ , seuls les spectres sont fournis, aucune analyse quantitative n'ayant pu en être tirée. Les échéances de mesure sont données dans le tableau J.1. La description de l'appareillage utilisé et des modes opératoires suivis est faite au paragraphe 2.6 du chapitre II.

#### 1. SPECTRES DE RMN DU SILICIUM $^{29}\text{Si}$

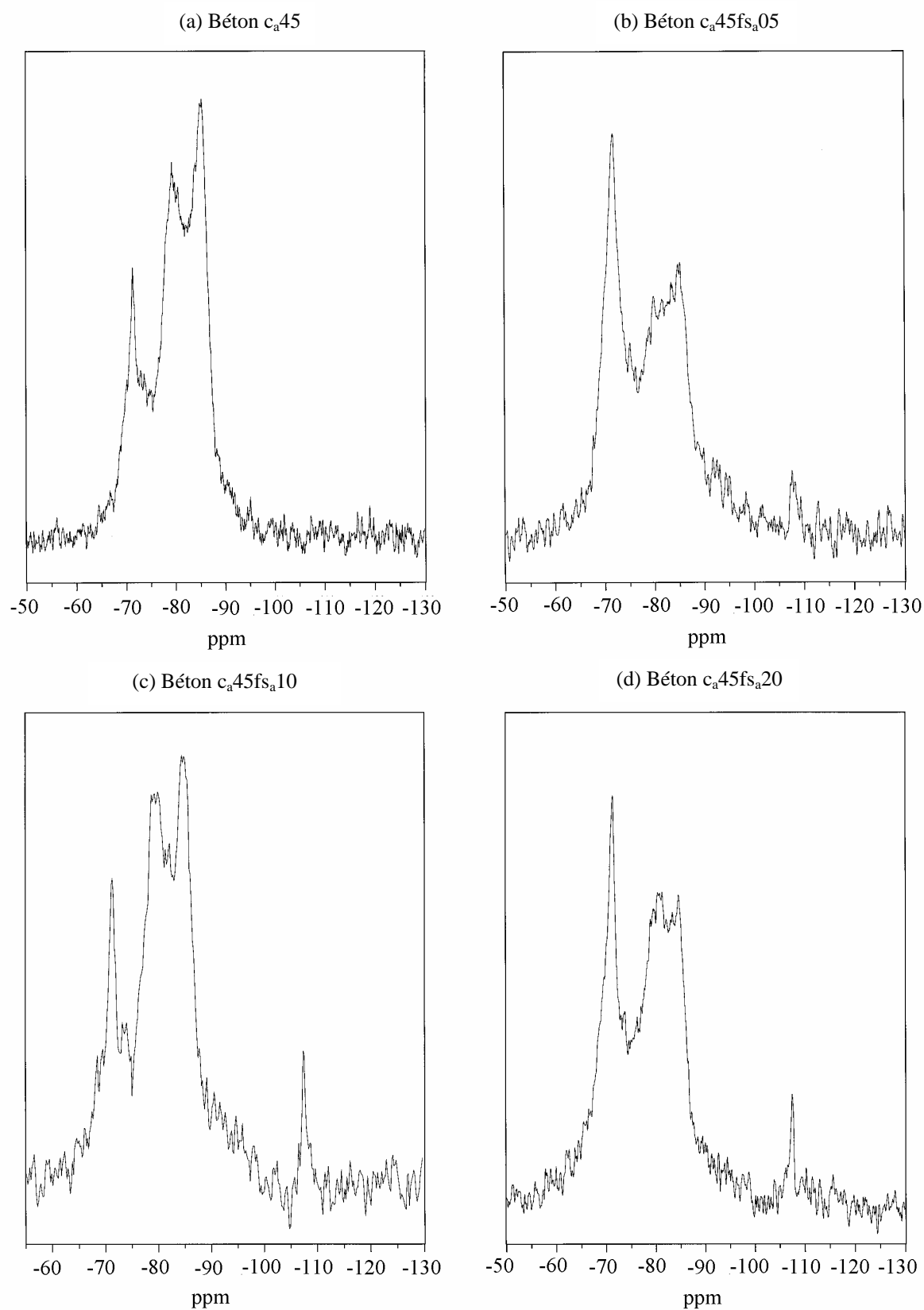
Les raies des silicates anhydres du ciment ( $\text{Q}^0$ ) se situent entre -65 et -75 ppm, celles des hydrates ( $\text{Q}^1$  et  $\text{Q}^2$ ) entre -75 et -90 ppm, et celles de la silice ( $\text{Q}^4$ ) entre -100 et -125 ppm. Les pics à -108 ppm sont dus à la présence de quartz ( $\text{Q}^4$ ) dans les granulats du béton.



**Figure J.1.** Spectres de RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$  du ciment  $c_a$  et de la fumée de silice  $fs_a$

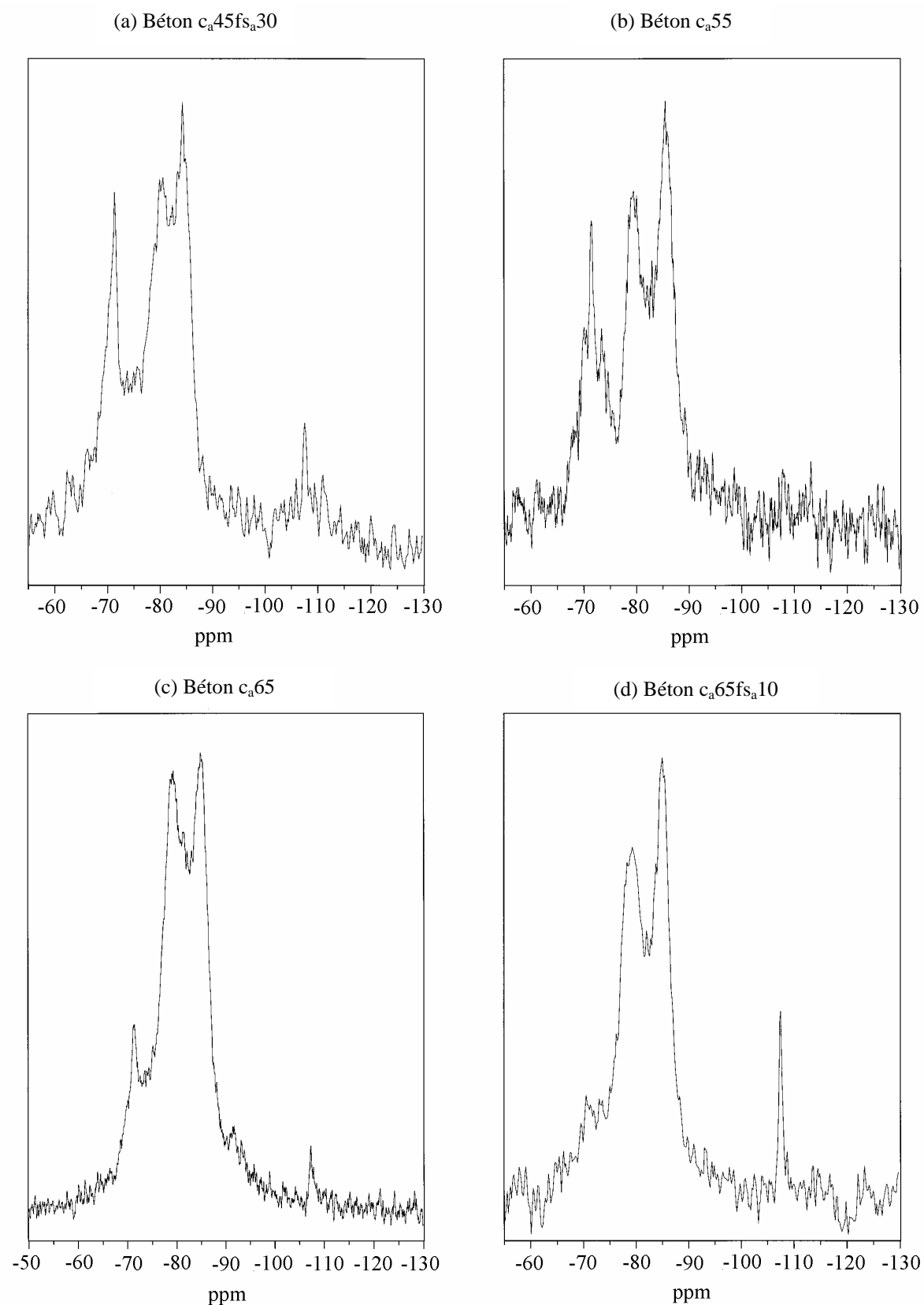


**Figure J.2.** Spectres de RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$  des bétons  $c_a30$ ,  $c_a30fs_a10$ ,  $c_a30fs_a30$  et  $c_a35$

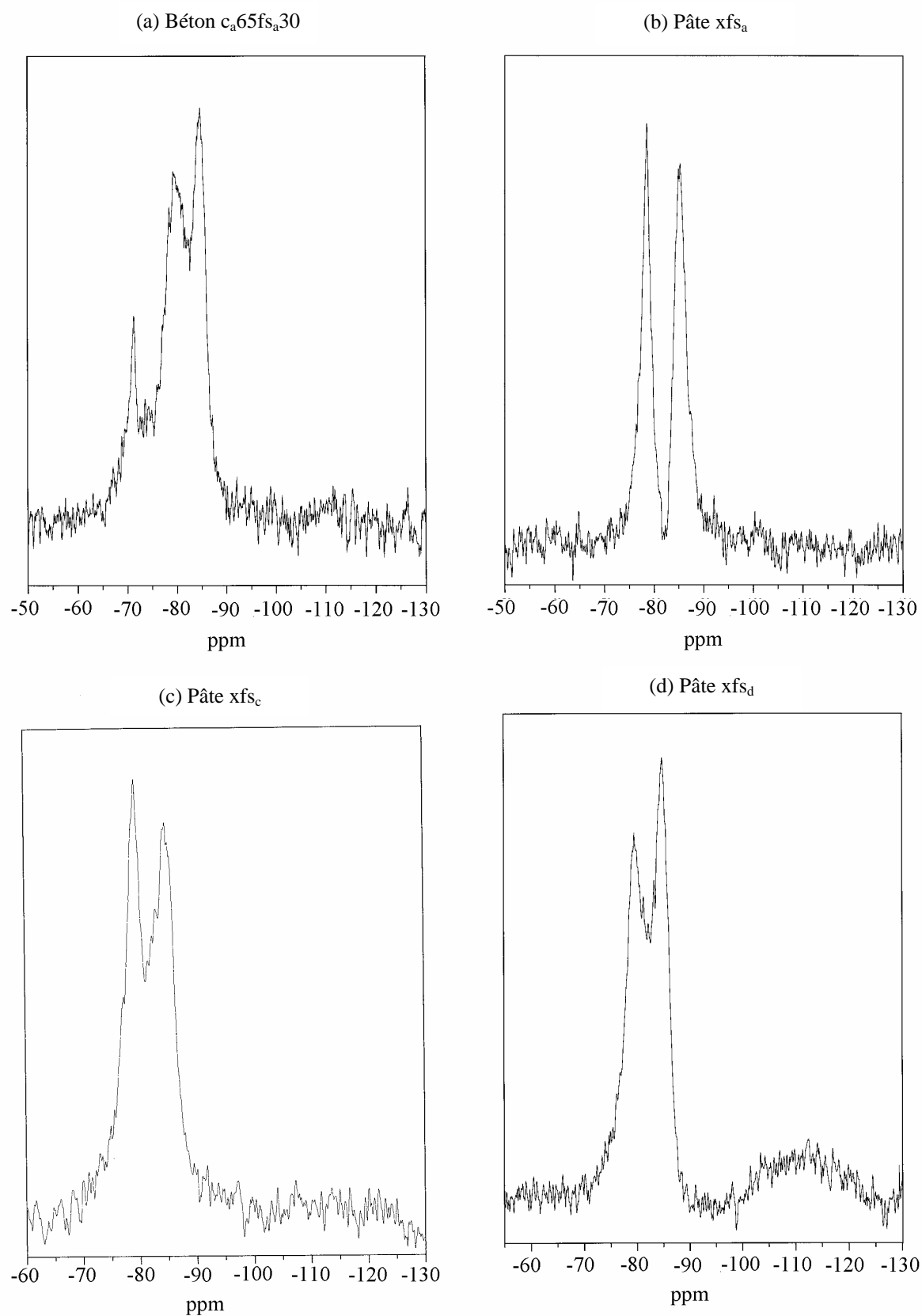


**Figure J.3.** Spectres de RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$  des bétons  $c_a45$ ,  $c_a45fs_a05$ ,  $c_a45fs_a10$  et  $c_a45fs_a20$





**Figure J.4.** Spectres de RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$  des bétons  $c_a45f_s30$ ,  $c_a55$ ,  $c_a65$  et  $c_a65f_s10$



**Figure J.5.** Spectres de RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$  du béton  $c_a65fs_a30$  et des pâtes de chaux et de fumée de silice  $xf_s_a$ ,  $xf_s_c$  et  $xf_s_d$

## 2. RESULTATS QUANTITATIFS DE RMN DU SILICIUM $^{29}\text{Si}$

L'exploitation des spectres par déconvolution permet de déterminer les proportions  $p_0$  à  $p_4$  des différentes configurations du silicium dans les échantillons testés. Le tableau J.1 reprend les valeurs  $p_0$  et  $p_4$ , correspondant respectivement à la proportion de silicates anhydres et de silice n'ayant pas réagi, et donne les valeurs du degré d'hydratation du ciment  $\alpha_c$  et du degré d'activité pouzzolanique de la fumée de silice  $\alpha_z$ . Le mode de calcul de ces valeurs et des incertitudes absolues  $\delta$  qui leurs sont attachées est présenté au chapitre II § 3.4.3.

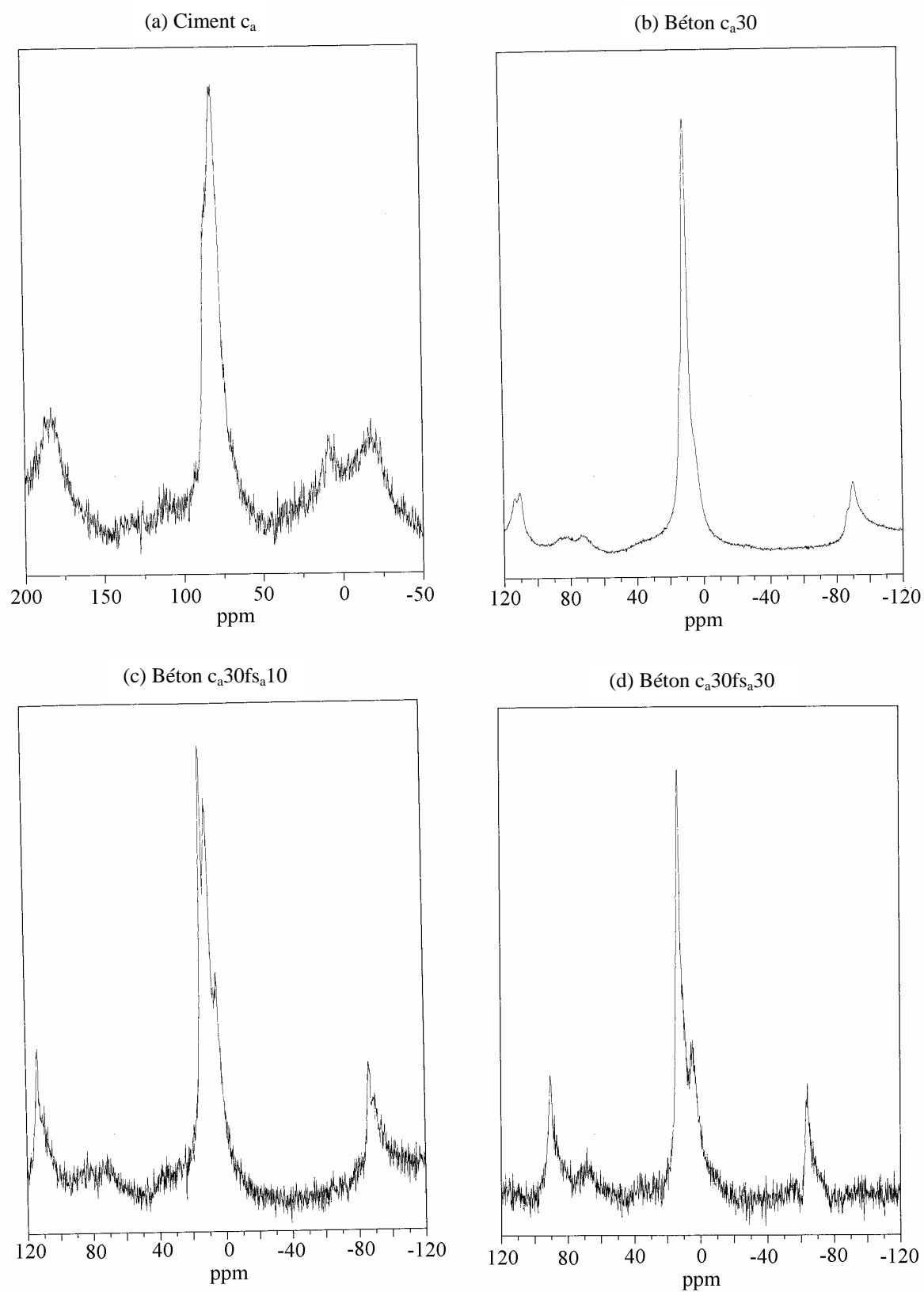
**Tableau J.1.** Données relatives à l'hydratation du ciment et à la réaction pouzzolanique de la fumée de silice dans différents bétons

	$z_{fs}/c$	$p_0^{ini}$	$p_4^{ini}$	âge (j)	$p_0$	$p_4$	$\alpha_c$	$\alpha_z$	$\delta$									
									$z_{fs}/c$	$p_0^{ini}$	$p_4^{ini}$	$p_0$	$p_4$	$\alpha_c$		$\alpha_z$		
$c_a30$	-	1,00	-	70	0,51	-	<b>0,54</b>	-	-	-	-	0,05	-	<b>0,03</b>	6 %	-	-	
$c_a30fs_a10$	0,1	0,69	0,31	154	0,45	0,04	<b>0,42</b>	<b>0,87</b>	0,01	0,02	0,02	0,05	0,05	<b>0,05</b>	11 %	<b>0,16</b>	19 %	
$c_a30fs_a30$	0,3	0,43	0,57	390	0,39	0,04	<b>0,21</b>	<b>0,93</b>	0,01	0,01	0,01	0,05	0,05	<b>0,08</b>	36 %	<b>0,19</b>	9 %	
$c_a35$	-	1,00	-	407	0,19	-	<b>0,80</b>	-	-	-	-	0,05	-	<b>0,04</b>	5 %	-	-	
$c_a45$	-	1,00	-	127	0,17	-	<b>0,82</b>	-	-	-	-	0,05	-	<b>0,04</b>	5 %	-	-	
$c_a45fs_a05$	0,05	0,82	0,18	163	0,47	0,02	<b>0,49</b>	<b>0,89</b>	0,01	0,02	0,02	0,05	0,05	<b>0,04</b>	8 %	<b>0,27</b>	31 %	
$c_a45fs_a10$	0,1	0,69	0,31	382	0,24	0,03	<b>0,67</b>	<b>0,90</b>	0,01	0,02	0,02	0,05	0,05	<b>0,05</b>	7 %	<b>0,16</b>	18 %	
$c_a45fs_a20$	0,2	0,53	0,47	139	0,43	0,02	<b>0,29</b>	<b>0,96</b>	0,01	0,02	0,02	0,05	0,05	<b>0,06</b>	22 %	<b>0,11</b>	11 %	
$c_a45fs_a30$	0,3	0,43	0,57	359	0,26	0,05	<b>0,46</b>	<b>0,91</b>	0,02	0,02	0,02	0,05	0,05	<b>0,08</b>	17 %	<b>0,09</b>	10 %	
$c_a55$	-	1,00	-	400	0,26	-	<b>0,74</b>	-	-	-	-	0,05	-	<b>0,04</b>	5 %	-	-	
$c_a65$	-	1,00	-	137	0,15	-	<b>0,83</b>	-	-	-	-	0,05	-	<b>0,04</b>	4 %	-	-	
$c_a65fs_a10$	0,1	0,69	0,37	395	0,11	0,01	<b>0,83</b>	<b>0,97</b>	0,01	0,02	0,02	0,05	0,05	<b>0,05</b>	6 %	<b>0,16</b>	17 %	
$c_a65fs_a30$	0,3	0,43	0,57	385	0,20	0	<b>0,57</b>	<b>1,00</b>	0,02	0,02	0,02	0,05	0,05	<b>0,08</b>	13 %	<b>0,09</b>	9 %	
$xfs_a$	-	-	1,00	13	-	0	-	<b>1,00</b>	-	-	-	-	0,05	-	-	<b>0,05</b>	5 %	
$xfs_c$	-	-	1,00	13	-	2	-	<b>0,98</b>	-	-	-	-	0,05	-	-	<b>0,05</b>	5 %	
$xfs_d$	-	-	1,00	14	-	25	-	<b>0,75</b>	-	-	-	-	0,05	-	-	<b>0,05</b>	7 %	

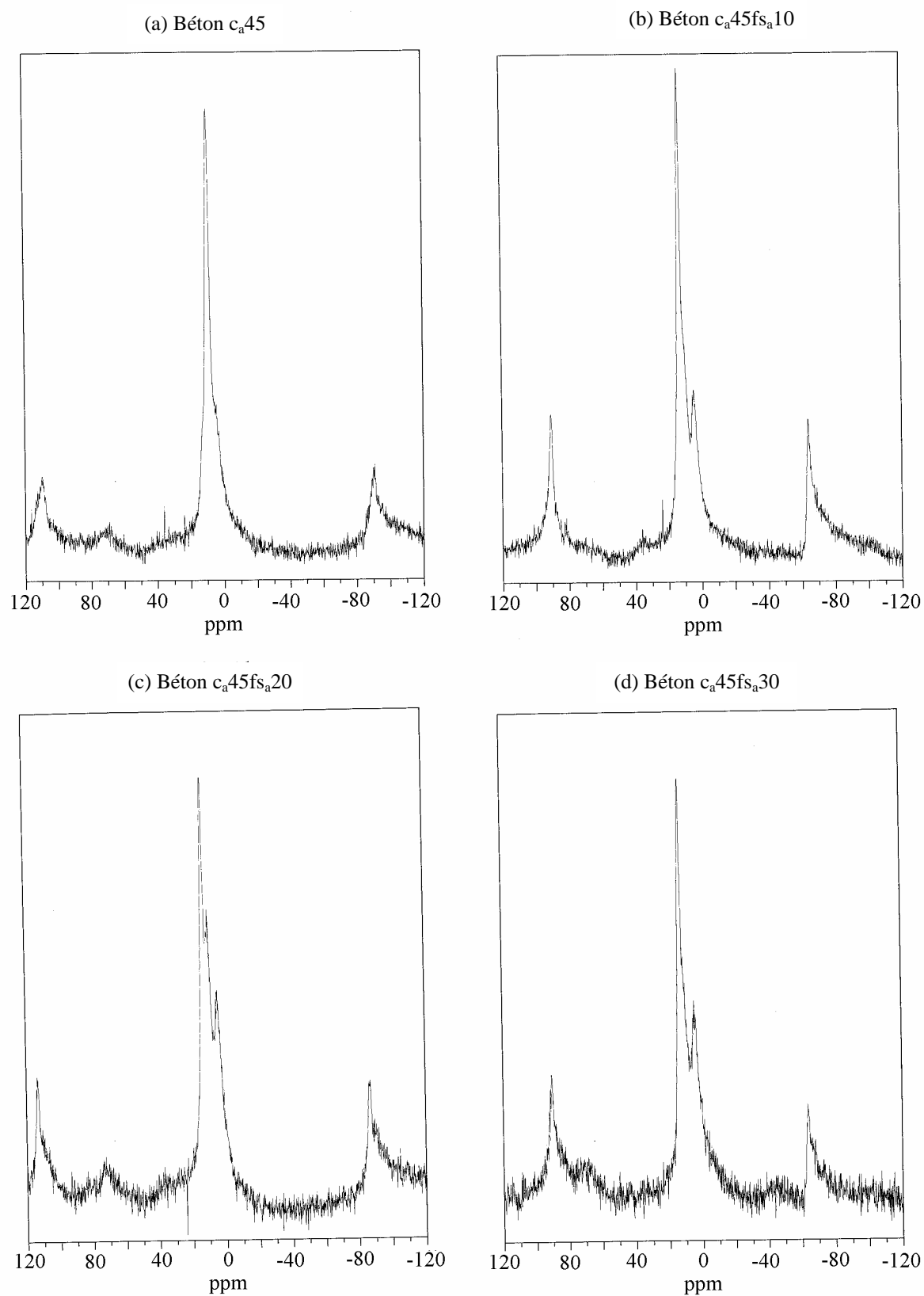
## 3. SPECTRES DE RMN DE L'ALUMINIUM $^{27}\text{Al}$

Les raies des aluminates anhydres du ciment se situent entre 70 et 90 ppm, celles de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium hydraté sont à 13 ppm et 7-8 ppm respectivement (voir spectres pages suivantes). Comme on l'a déjà vu au chapitre II<sup>1</sup>, les spectres présentent des bandes de rotation (« échos ») caractéristiques des expériences par rotation à l'angle magique en présence d'interaction quadripolaire.

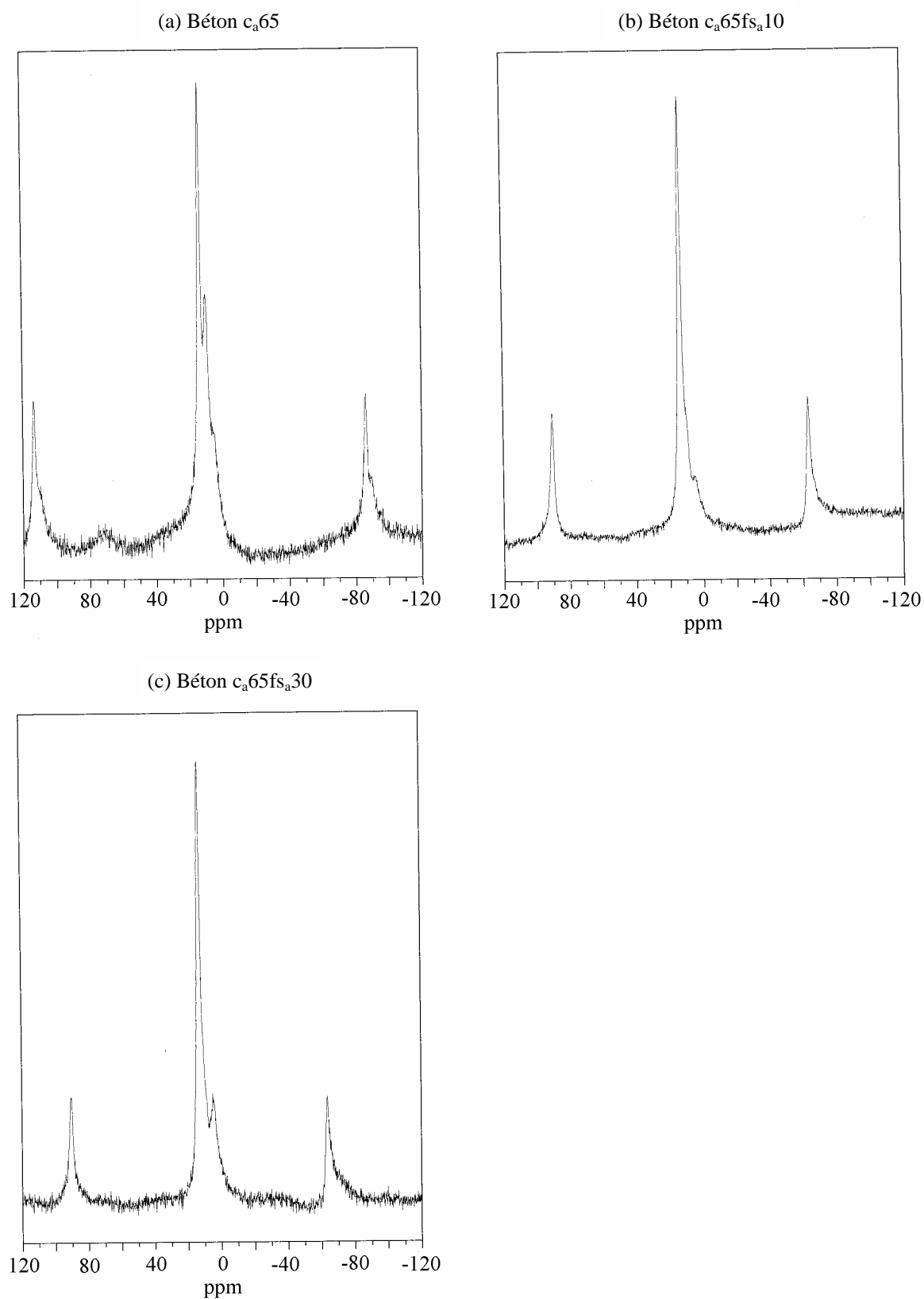
<sup>1</sup> § 3.4.3.



**Figure J.6.** Spectres de RMN de l'aluminium  $^{27}\text{Al}$  du ciment  $c_a$  et des bétons  $c_a30$ ,  $c_a30fs_a10$  et  $c_a30fs_a30$



**Figure J.7.** Spectres de RMN de l'aluminium  $^{27}\text{Al}$  des bétons  $c_a45$ ,  $c_a45fs_a10$ ,  $c_a45fs_a20$  et  $c_a45fs_a30$



**Figure J.8.** Spectres de RMN de l'aluminium  $^{27}\text{Al}$  des bétons  $c_a65$ ,  $c_a65fs_a10$  et  $c_a65fs_a30$



## ANNEXE K

-

### INCERTITUDES LIEES A L'ECHANTILLONNAGE

Dans cette annexe, on aborde le calcul des incertitudes engendrées par l'échantillonnage. La composition d'une éprouvette de béton testée en calorimétrie adiabatique est connue avec une incertitude minime, liée à la bonne précision des appareils de pesée et au mode de confection de l'éprouvette : l'incertitude relative sur les teneurs de l'éprouvette en ses différents constituants ne dépasse pas 1 %. Au cours de ces travaux, plusieurs analyses ont été effectuées sur des échantillons de béton prélevés sur des éprouvettes de béton préalablement testées en calorimétrie adiabatique. L'échantillonnage, qui a permis d'obtenir un échantillon parfois de quelques milligrammes à partir d'une éprouvette d'environ 4 kg, génère une incertitude sur la composition de l'échantillon obtenu. Cette incertitude découle de toutes les erreurs qui peuvent être commises au cours de l'échantillonnage (erreurs de ségrégation, de groupement, de découpe, d'extraction et de préparation, voir [Gy]). Toutefois, même si toutes les précautions sont prises pour éviter de commettre les erreurs précédentes, il en est une inévitable, l'erreur fondamentale  $E_F$ , liée à l'hétérogénéité de l'éprouvette « mère ». D'après Gy, *"la propriété essentielle de l'erreur fondamentale [...] est que, de toutes les erreurs d'échantillonnage, c'est la seule que l'on ne sache jamais annuler. C'est aussi la seule que l'on sache facilement estimer a priori."*

Une estimation de la variance de l'erreur fondamentale  $E_F$  (erreur relative), que l'on commet en assimilant la teneur volumique  $v_i^{\text{éch}}$  de l'échantillon (en un constituant donné) à celle  $v_i$  de l'éprouvette, se calcule sur la base de cette dernière, de la masse de l'échantillon et des densités du constituant et de l'éprouvette [Gy] :

$$s^2(E_F) = \frac{0,125 \cdot D^3}{M_{\text{éch}}} \cdot \left[ \rho + \left( \frac{1}{v_i} - 2 \right) \cdot \rho_i \right] \quad (\text{K.1})$$

où  $s^2(E_F)$  est une estimation de la variance de l'erreur fondamentale,  
 $D$  la taille maximale des grains de l'échantillon, exprimée en  $\text{cm}^1$ ,  
 $M_{\text{éch}}$  la masse de l'échantillon testé (en g),  
 $\rho$  la masse volumique de l'éprouvette (en  $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  
 $\rho_i$  celle du constituant,  
 $v_i$  la teneur volumique de l'éprouvette en constituant (en  $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ).

Une fois connue l'estimation de la variance – et donc de l'écart type – de l'erreur fondamentale, on peut assimiler l'incertitude sur la teneur volumique recherchée<sup>2</sup> au double de cet écart type. Cette approximation sous entend que l'échantillonnage a été effectué correctement (pas d'autre erreur que l'erreur fondamentale). Ces incertitudes interviennent dans le calcul des degrés d'hydratation et d'activité pouzzolanique obtenus sur la base de résultats de DRX et de RMN du <sup>29</sup>Si (voir chapitre II).

<sup>1</sup> Les échantillons ayant été broyés jusqu'à absence de refus au tamis de 315  $\mu\text{m}$  :  $D = 315 \mu\text{m} = 0,0315 \text{ cm}$

<sup>2</sup> L'incertitude évoquée étant une incertitude relative, elle représente également l'incertitude relative sur la teneur massique de l'échantillon en l'élément considéré.



Dans le cas des résultats de DRX, on s'intéresse à la teneur de l'échantillon en ciment  $c_a$ . La masse de l'échantillon testé est de 6 mg ( $3 \times 2 \text{ mg}^3$ ). La densité du ciment  $c_a$  est de  $3,14^4$ , et la densité de l'éprouvette et la proportion volumique de ciment dans cette dernière varie d'une formule à l'autre. Ces valeurs sont données dans le tableau K.1 pour l'ensemble des formules testées. On y a également fait figurer l'incertitude recherchée, qu'on a assimilée au double de l'estimation de l'écart type de  $E_F$ . Pour les résultats de RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$ , on s'intéresse au rapport  $z/c$ , donc aux teneurs des échantillons en ciment et en pouzzolane, des bétons considérés. La masse de l'échantillon testé est de 0,2 g environ<sup>5</sup>. Le tableau K.2 donne les valeurs correspondantes avec leurs incertitudes.

**Tableau K.1.** Calcul de l'incertitude sur la teneur en ciment des échantillons des formules testées en DRX

formule	<b>c</b>	$\rho^{(*)}$	$v_c$	$\delta c/c$	<b><math>\delta c</math></b>
$c_a30$	<b>0,34</b>	2,59	0,28	<b>14 %</b>	<b>0,05</b>
$c_a45$	<b>0,30</b>	2,52	0,24	<b>16 %</b>	<b>0,05</b>
$c_a65$	<b>0,19</b>	2,51	0,15	<b>21 %</b>	<b>0,04</b>
$c_a30fs_a10$	<b>0,31</b>	2,58	0,25	<b>15 %</b>	<b>0,05</b>
$c_a45fs_a05$	<b>0,32</b>	2,50	0,25	<b>15 %</b>	<b>0,05</b>
$c_a45fs_a20$	<b>0,21</b>	2,54	0,17	<b>20 %</b>	<b>0,04</b>
$c_a30cv_a20$	<b>0,29</b>	2,57	0,23	<b>16 %</b>	<b>0,05</b>
$c_a45cv_a10$	<b>0,23</b>	2,55	0,18	<b>19 %</b>	<b>0,04</b>
$c_a45cv_a30$	<b>0,20</b>	2,54	0,16	<b>21 %</b>	<b>0,04</b>
$c_a45cv_b10$	<b>0,22</b>	2,54	0,18	<b>19 %</b>	<b>0,04</b>
$c_a45cv_b30$	<b>0,23</b>	2,51	0,18	<b>19 %</b>	<b>0,04</b>

(\*) L'éprouvette ayant été séchée avant préparation, seule la moitié de l'eau de constitution intervient dans le calcul de  $\rho$

**Tableau K.2.** Calcul de l'incertitude relative sur les teneurs en ciment et en pouzzolane des échantillons des formules contenant une pouzzolane testées en RMN

formule	<b>z/c</b>	$\rho^{(*)}$	$v_c$	$\delta c/c$	$v_z$	$\delta z/z$
$c_a30fs_a10$	<b>0,10</b>	2,58	0,25	3%	0,04	7%
$c_a30fs_a30$	<b>0,30</b>	2,55	0,24	3%	0,10	4%
$c_a45fs_a05$	<b>0,05</b>	2,50	0,25	3%	0,02	10%
$c_a45fs_a10$	<b>0,10</b>	2,54	0,18	3%	0,03	8%
$c_a45fs_a20$	<b>0,20</b>	2,54	0,17	3%	0,05	6%
$c_a45fs_a30$	<b>0,30</b>	2,52	0,17	3%	0,07	5%
$c_a65fs_a10$	<b>0,10</b>	2,47	0,17	3%	0,02	8%
$c_a65fs_a30$	<b>0,30</b>	2,46	0,16	4%	0,07	5%

(\*) Voir tableau K.1

<sup>3</sup> Voir chapitre II § 2.5.

<sup>4</sup> Voir annexe A.

<sup>5</sup> Voir chapitre II § 2.6.

## ANNEXE L

### DETERMINATION DE LA LOI DE VARIATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION APPARENTE DES REACTIONS D'HYDRATATION DU CIMENT $c_a$ AVEC LA TEMPERATURE

Au paragraphe 2.1.1 du chapitre III, on a constaté que la valeur calculée de l'énergie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment  $c_a$  diminuait sensiblement de la plage de température 20-30 °C à celle 30-50 °C. Or l'énergie d'activation est, par définition, un paramètre constant sensé quantifier la thermoactivation des réactions d'hydratation. Le fait que les valeurs calculées sur les plages de température précédentes sont différentes signifie que la fonction d'Arrhénius  $k(T) = A \cdot \exp[-E/(RT)]$  n'est, dans ce cas, pas adaptée pour traduire l'influence de la température sur la vitesse des réactions. On a donc cherché une autre fonction reprenant la forme mathématique en exponentielle proposée par Arrhénius mais faisant intervenir, à la place de l'énergie d'activation  $E$ , une fonction  $E(T)$  dépendant de la température. Par un abus de langage, on a qualifié cette démarche de « détermination de la loi de variation de l'énergie d'activation apparente des réactions d'hydratation du ciment  $c_a$  avec la température ».

La variation de  $E$  avec la température est liée au « non alignement » des points correspondant, pour une valeur donnée de  $\xi$ , aux essais isothermes à  $\theta = 20, 30$  et  $50$  °C dans le diagramme  $[1/(RT) ; -\ln(\dot{\xi})]$ . Si une droite ne passe pas forcément par ces trois points, on peut, par contre, y faire passer une parabole. On écrit son équation :

$$-\ln(\dot{\xi}) = a_0 + a_1 \cdot \frac{1}{RT} + a_2 \cdot \left(\frac{1}{RT}\right)^2 \quad (L.1)$$

Or, par définition de la fonction  $E(T)$ , on a :

$$-\ln(\dot{\xi}) = -\ln[\tilde{A}(\xi)] + \frac{E(T)}{RT} \quad (L.2)$$

En identifiant les deux équations, on obtient :

$$E(T) = a_1 + a_2 \cdot \frac{1}{RT} = a + \frac{b}{T} \quad (L.3)$$

Pour obtenir les paramètres  $a$  et  $b$ , on peut soit les calculer pour chaque valeur de  $\xi$  et faire une moyenne sur l'étendue de l'hydratation, soit utiliser les valeurs moyennes  $\bar{E}$  de  $E$  sur les intervalles de température 20-30 °C et 30-50 °C. C'est cette seconde approche que l'on a choisie. On a alors déterminé les températures moyennes auxquelles correspondent ces valeurs  $\bar{E}$ . Par « température moyenne », on entend la température  $\bar{T}$  telle que  $\bar{E}$  soit égale à la valeur de  $E$  à cette température  $\bar{T}$  :

$$\bar{E} = R \cdot \left[ \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln\left(\frac{\dot{\xi}_2}{\dot{\xi}_1}\right) \right] = E(\bar{T}) = a + \frac{b}{\bar{T}} \quad (L.4)$$

Cela revient à :

$$\dot{\xi}_2 = \dot{\xi}_1 \cdot \exp \left[ \frac{a + \frac{b}{\bar{T}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (\text{L.5})$$

Puisque E varie avec la température, on ne peut plus, sur un intervalle  $[T_1; T_2]$ , appliquer la relation suivante :

$$\dot{\xi}_2 = \dot{\xi}_1 \cdot \exp \left[ \frac{E}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (\text{L.6})$$

Elle reste, par contre, applicable sur un intervalle de température dT infiniment petit où E(T) ne varie pas :

$$\dot{\xi}_{T+dT} = \dot{\xi}_T \cdot \exp \left[ \frac{E(T)}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T+dT} \right) \right] = \dot{\xi}_T \cdot \exp \left[ \frac{E(T)}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \right] \quad (\text{L.7})$$

Entre deux températures distinctes,  $T_1$  et  $T_2$ , on a alors :

$$\dot{\xi}_2 = \dot{\xi}_1 \cdot \exp \left[ \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} E(T) \cdot \frac{dT}{T^2} \right] = \dot{\xi}_1 \cdot \exp \left[ \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \left( a + \frac{b}{T} \right) \frac{dT}{T^2} \right] \quad (\text{L.8})$$

Cela donne :

$$\dot{\xi}_2 = \dot{\xi}_1 \cdot \exp \left[ \frac{1}{R} \left( a + b \cdot \frac{T_1 + T_2}{2 \cdot T_1 \cdot T_2} \right) \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (\text{L.9})$$

On en déduit l'expression de  $\bar{T}$  :

$$\bar{T} = 2 \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 + T_2} \quad (\text{L.10})$$

ou encore :

$$\frac{1}{\bar{T}} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{L.11})$$

Pour la forme analytique de E(T) choisie, la température moyenne est finalement la moyenne harmonique des températures  $T_1$  et  $T_2$ , ce qui conduit au résultat particulièrement simple :

$$\bar{E} = \frac{E(T_1) + E(T_2)}{2} \quad (\text{L.12})$$

Le tableau L.1 donne les valeurs moyennes  $\bar{T}$  (en °C) pour les plages étudiées et les valeurs des énergies d'activation correspondantes<sup>1</sup>. Dans le tableau L.2, on a indiqué les valeurs des paramètres a et b de la loi E(T). La figure L.1 montre E en fonction de la température.

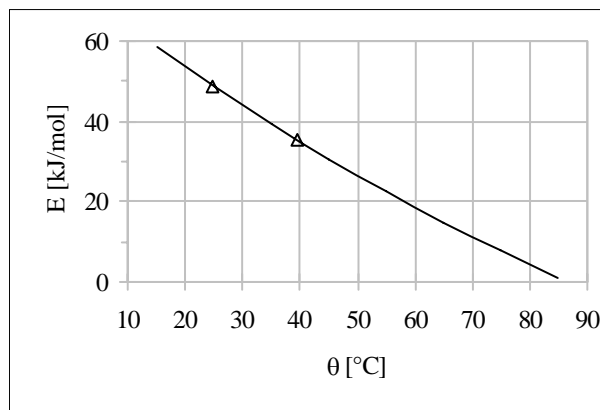
<sup>1</sup> Les graphes présentés au chapitre III § 2.1.1 étant un peu perturbés pour les grandes valeurs de  $\xi$ , on a pris, sur chacun des intervalles de température, une valeur moyenne de E entre  $\xi = 0,1$  et  $\xi = 0,6$ .

**Tableau L.1.** Valeurs moyennes de température et d'énergie d'activation sur les deux plages de température

Plage $\theta$ (°C)	$\theta_{\text{moy}}$ (°C)	E (kJ/mol)
20 - 30	24,9	48,6
30 - 50	39,7	35,2

**Tableau L.2.** Valeurs des paramètres de la loi E(T)

a (kJ/mol)	b (K.kJ/mol)
- 235	$8,5.10^4$



**Figure L.1.** Fonction E(T) exprimée en fonction de la température en °C

Le résultat obtenu n'est pas admissible d'un point de vue physico-chimique : la valeur de E s'annule entre 80 et 90 °C, ce qui signifierait qu'il n'y a plus de thermoactivation au delà de cette température. De plus, cette fonction E(T) a été construite sur la base de deux seuls résultats. Elle est, par conséquent, entachée d'une incertitude importante pour ce qui concerne tant sa forme (hyperbolique) que les valeurs de ses coefficients. Ceci explique qu'on a utilisé, dans les présents travaux, une valeur constante pour l'énergie d'activation apparente  $E_c$  des réactions d'hydratation du ciment  $c_a$ .

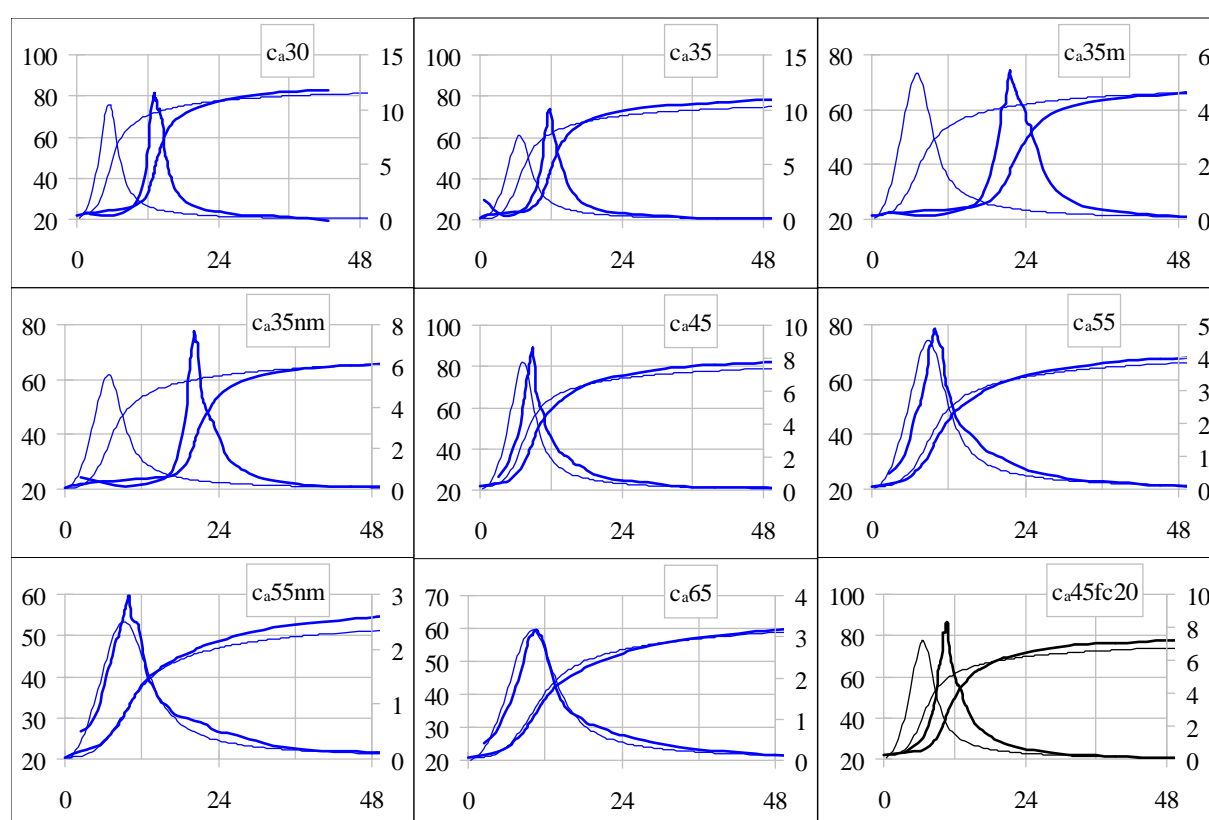
Ce développement montre néanmoins que, pour pouvoir évoquer et déterminer la valeur moyenne de l'énergie d'activation apparente sur une plage de température, il faut au préalable faire le choix de la forme analytique de E(T), et que la valeur moyenne recherchée n'est pas *a priori* la moyenne arithmétique de E sur cet intervalle.



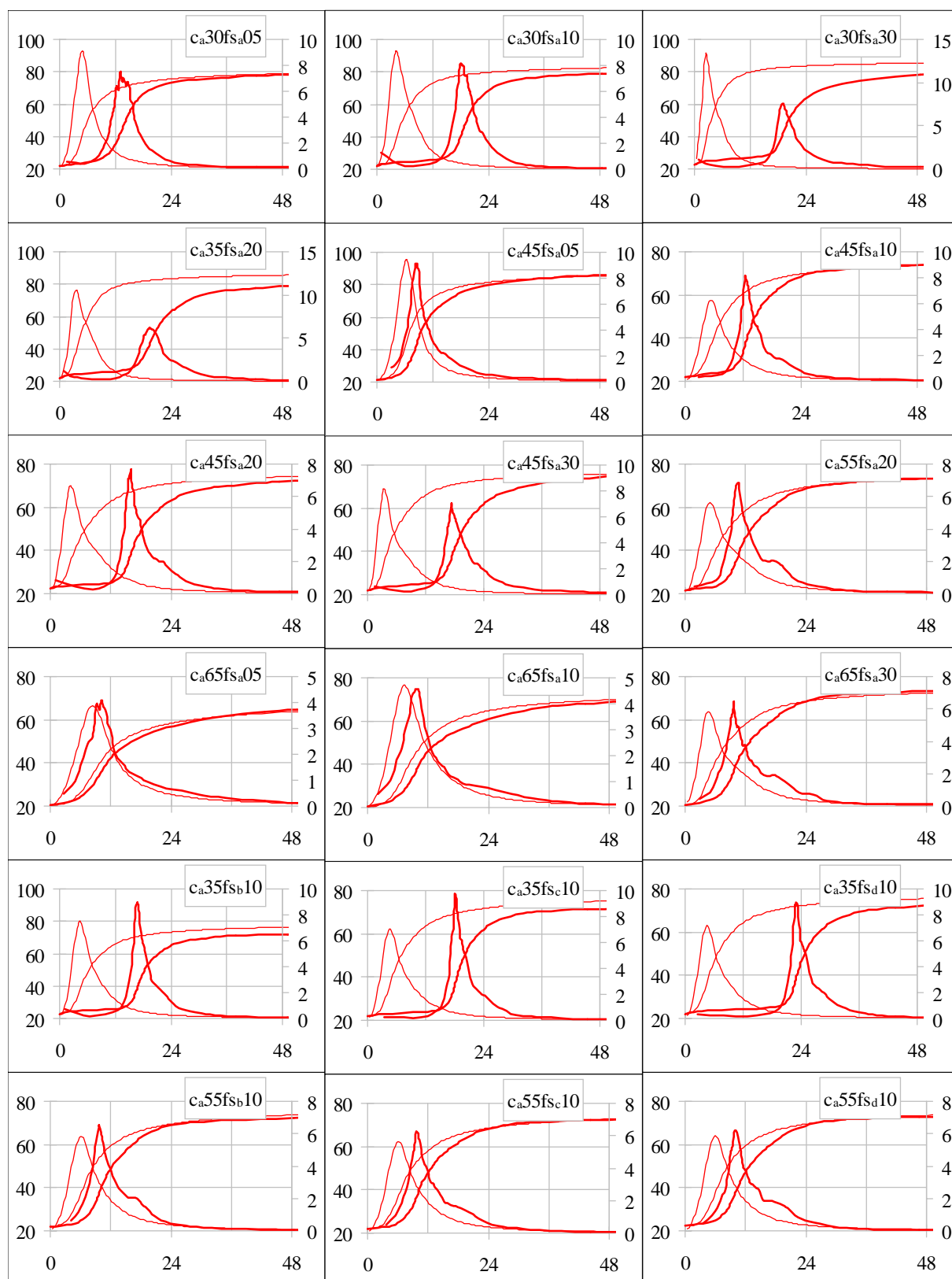
## ANNEXE M

### COMPARAISON DES COURBES EXPERIMENTALES ET MODELISEES D'ELEVATION DE TEMPERATURE DES BETONS EN CONDITIONS ADIABATIQUES

Les figures représentent les courbes de température (échelle de gauche en °C) et de dérivées de la température (échelle de droite en °C/h) en fonction du temps (en heures) modélisées (en trait fin) comparées avec les points expérimentaux (trait épais).



**Figure M.1.** Formules contenant le ciment  $c_a$  sans pouzzolane



**Figure M.2.** Formules contenant le ciment  $c_a$  avec une fumée de silice

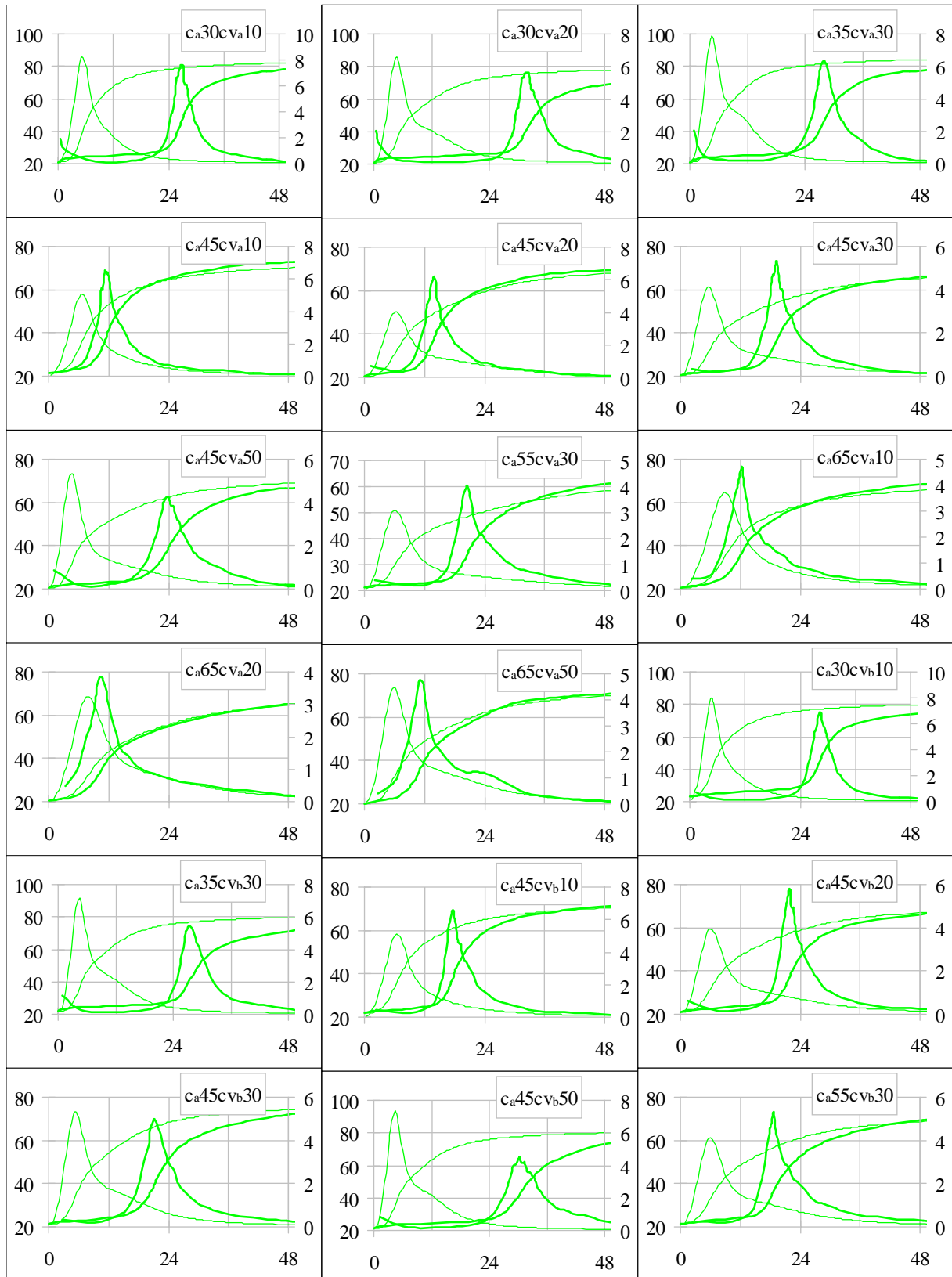
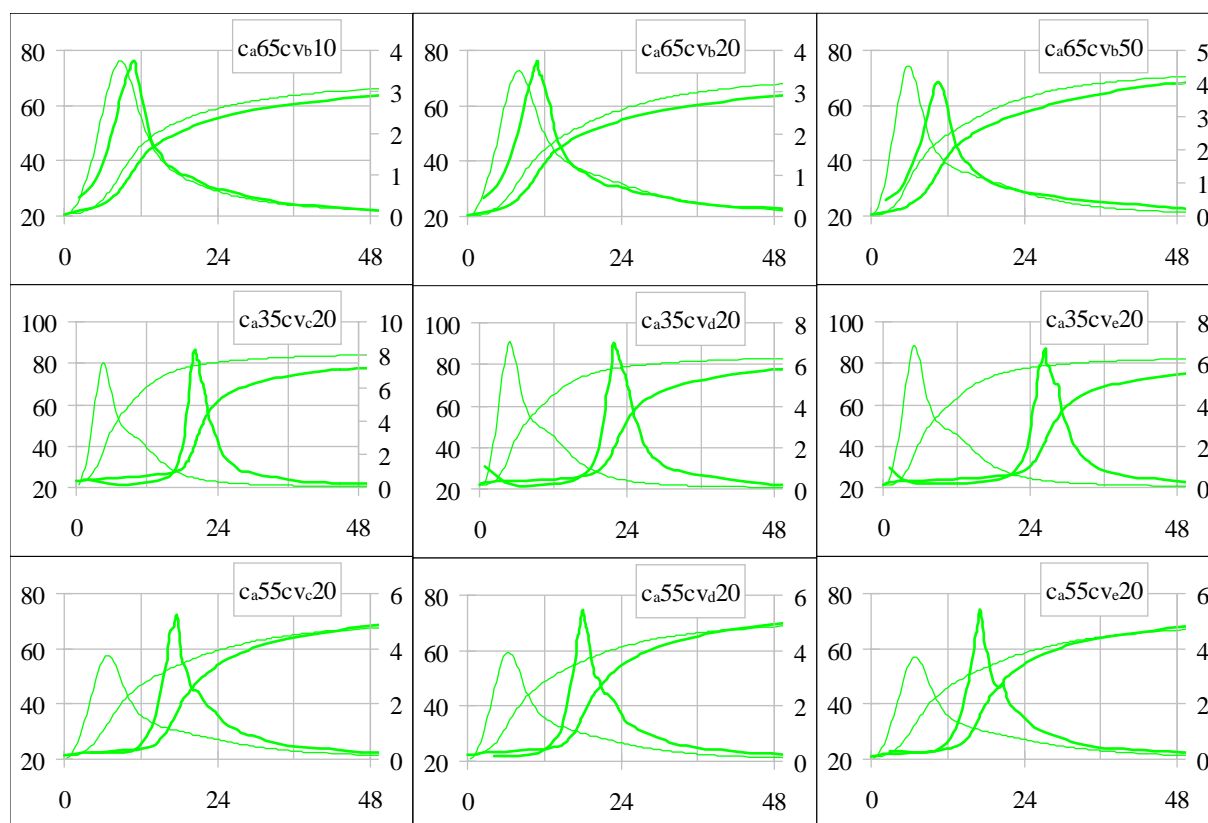
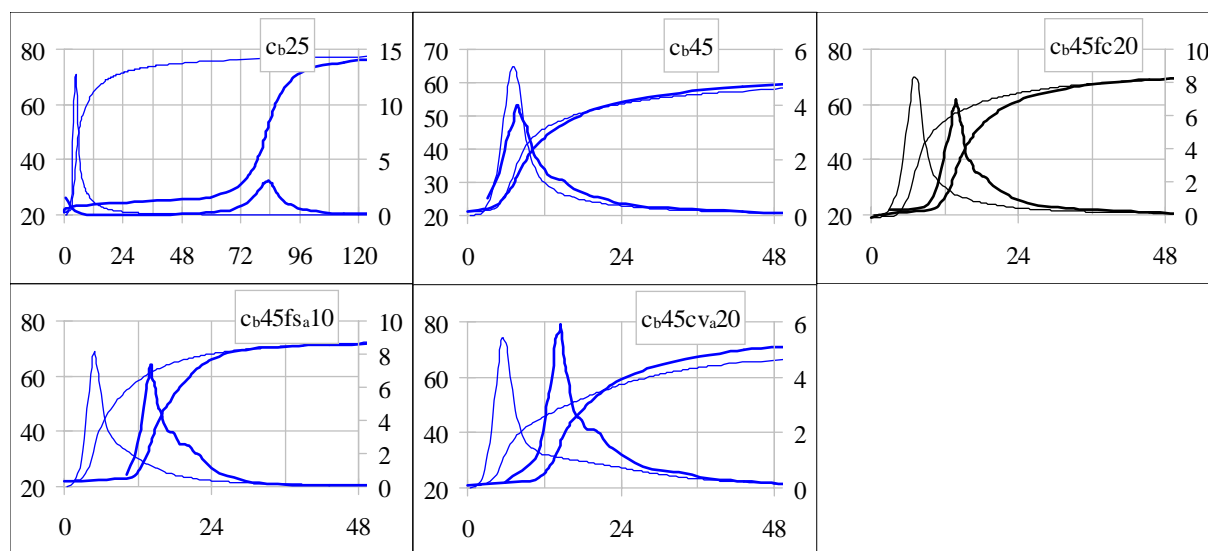


Figure M.3. Formules contenant le ciment  $c_a$  avec une cendre volante





**Figure M.4.** Formules contenant le ciment  $c_a$  avec une cendre volante (fin)



**Figure M.5.** Formules contenant le ciment  $c_b$

## ANNEXE N

-

### DONNEES RELATIVES AUX MORTIERS ET BETONS UTILISES POUR LE CALIBRAGE DU MODELE DE RESISTANCE EN COMPRESSION

#### 1. PRESENTATION

Cette annexe présente les caractéristiques physico-chimiques des ciments et des pouzzolanes constitutifs des bétons utilisés pour le calibrage du modèle de résistance en compression étudié au chapitre IV. On donne également la composition des bétons ainsi que les valeurs des résistances expérimentales et des prévisions correspondantes du modèle.

#### 2. CIMENTS ET POZZOLANES

**Tableau N.1.** Ciments : composition chimique et teneurs en phases (*nc* : non communiqué)

source	Le Roy	Malhotra	Rollet	Yamato		Kim	Naproux	
				1986	1989			
ciment	CEM I 52,5						CEM I 42,5	CEM I 52,5
SiO <sub>2</sub> (%)	22,5	21,5	<i>nc</i>	22,3	21,3	21,7	21,0	20,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6	4,1	<i>nc</i>	5,7	5,8	4,6	5,2	5,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	2,6	<i>nc</i>	3,0	3,2	3,1	2,3	2,7
CaO	64,3	63,8	<i>nc</i>	63,3	64,2	64,1	64,0	64,4
MgO	0,8	3,1	<i>nc</i>	1,8	1,9	3,3	1,8	1,3
K <sub>2</sub> O	0,5	0,6	<i>nc</i>		0,5		0,6	0,9
Na <sub>2</sub> O	0,4	0,6	<i>nc</i>		0,3	0,5	0,0	0,7
SO <sub>3</sub>	2,5	2,9	<i>nc</i>	3,1	2,0	2,0	3,0	3,3
perte au feu	1,5	1,4	<i>nc</i>	0,6	0,6	0,5	2,0	2,1
C <sub>3</sub> S (%)	35	53	<i>nc</i>	37	50	55	55	61
C <sub>2</sub> S	32	21	<i>nc</i>	36	23	21	15	8
C <sub>3</sub> A	9	7	<i>nc</i>	10	10	7	10	9
C <sub>4</sub> AF	8	7	<i>nc</i>	9	10	9	7	8

**Tableau N.2.** Fumées de silice : composition chimique, surface massique, coefficients d'activité

source	Le Roy	Malhotra	Rollet	Yamato			Naproux	
				1986	1989			
appellation					A	B	C	
SiO <sub>2</sub> (%)	87,0	94,0	<i>nc</i>	88-91	89,5	93,1	93,5	90,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	0,1	<i>nc</i>	0,1	0,4	0,7	0,8	0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	0,0	<i>nc</i>	0,2	0,9	1,2	1,0	0,1
CaO	0,4	0,5	<i>nc</i>	0,1	0,2	0,2	0,3	0,0

MgO	1,6	1,1	nc	1,0	1,5	0,8	0,4	0,3
K <sub>2</sub> O	2,4	0,2	nc			1,0	0,6	0,5
Na <sub>2</sub> O	0,7	0,0	nc			0,6	0,3	0,9
SO <sub>3</sub>	0,3	0,5	nc					
pf	3,1	2,5	nc					3,3
BET (m <sup>2</sup> /kg)	17600	20000	nc	nc	nc	nc	nc	nc
k(1)	-0,8	.	0,8	.	.	.	.	.
k(2)	.	.	0,9	.	.	.	.	.
k(3)	0,0	1,6	.	.	.	.	.	1,0
k(7)	1,4	2,5	1,5	1,8	1,3	1,1	2,6	2,1
k(28)	4,2	3,7	2,6	4,7	2,3	2,5	4,8	2,6
k(90)	.	.	1,7	4,9	5,1	3,9	6,5	2,5

**Tableau N.3.** Cendres volantes : composition chimique, surface massique, coefficients d'activité

source origine appellation	Kim	Naproux													Albi
		Cordemais													
		B8	B12	B24	F6	F11	F22	F45	F65	CB	G11	G22	G45	G65	
SiO <sub>2</sub> (%)	55,1	<i>nc</i>	56,7	<i>nc</i>	<i>nc</i>	54,5	55,1	55,8	56,3	56,6	57,3	58,1	58,1	57,8	<i>nc</i>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,9	<i>nc</i>	27,1	<i>nc</i>	<i>nc</i>	28,2	28,1	27,9	27,5	27,3	27,0	26,5	26,2	26,5	<i>nc</i>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7	<i>nc</i>	5,8	<i>nc</i>	<i>nc</i>	5,9	5,5	5,1	5,5	5,8	5,8	6,1	7,1	7,0	<i>nc</i>
CaO	3,6	<i>nc</i>	2,9	<i>nc</i>	<i>nc</i>	3,2	3,0	2,8	2,8	2,9	2,9	3,0	3,1	3,3	<i>nc</i>
MgO	1,2	<i>nc</i>	0,6	<i>nc</i>	<i>nc</i>	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5	0,7	<i>nc</i>
K <sub>2</sub> O	0,7	<i>nc</i>	1,9	<i>nc</i>	<i>nc</i>	2,3	2,1	2,0	1,9	1,8	1,6	1,5	1,4	1,4	<i>nc</i>
Na <sub>2</sub> O	0,4	<i>nc</i>	0,1	<i>nc</i>	<i>nc</i>	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	<i>nc</i>
SO <sub>3</sub>		<i>nc</i>	0,6	<i>nc</i>	<i>nc</i>	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6	0,7	0,8	0,8	1,0	<i>nc</i>
pf	6,8	<i>nc</i>	2,5	<i>nc</i>	<i>nc</i>	3,5	3,2	2,9	2,7	2,5	2,1	1,8	1,8	1,7	<i>nc</i>
blaine (m²/kg)	332	880	680	540	<i>nc</i>	667	569	450	365	310	232	158	<i>nc</i>	<i>nc</i>	<i>nc</i>
BET (m²/kg)	<i>nc</i>	<i>nc</i>	1950	<i>nc</i>	<i>nc</i>	<i>nc</i>	1485	846	<i>nc</i>	650	<i>nc</i>	515	<i>nc</i>	<i>nc</i>	<i>nc</i>
k(2)	.	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	.
k(3)	0,4	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,5
k(7)	0,5	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2	0,0	0,1	0,1	0,0	−0,2	.
k(28)	0,7	1,5	0,8	0,7	0,7	0,9	0,8	0,5	0,3	0,2	0,1	0,0	−0,2	−0,3	1,3
k(90)	1,1	2,0	1,2	1,2	1,4	1,3	1,1	0,8	0,7	0,5	0,3	0,1	−0,2	−0,4	1,7
k(365)	1,5	.	1,8	.	2,2	.	1,5	.	.	0,7	.	0,3	.	−0,4	.

### 3. COMPOSITION DES MORTIERS ET BETONS, RESISTANCES EXPERIMENTALES ET PREVISIONS DU MODELE

**Tableau N.4.** Données de Le Roy : Composition des bétons, résistances expérimentales et prévisions du modèle

béton	compositions							résistances (MPa)							
	c kg/m <sup>3</sup>	z <sub>fs</sub> /c	e/c	G+S kg/m <sup>3</sup>	e.s. sp % c	air %	E <sub>MP</sub> mm	f <sub>c1</sub>	mod	f <sub>c3</sub>	mod	f <sub>c7</sub>	mod	f <sub>c28</sub>	mod
B0	342		0,50	1870		1,9	1,18	11,4	5,3	25,4	18,7	32,0	31,5	43,5	38,6
B1	398	0,10	0,33	1885	0,9	0,6	1,08	25,4	27,5	51,5	47,7	70,7	70,8	92,1	92,2
B2	366	0,10	0,33	1918	0,8	1,2	0,92	26,8	25,0	49,7	45,3	69,1	68,6	94,3	90,2
B3	422	0,10	0,33	1815	1,0	0,7	1,28	22,8	26,7	48,1	46,3	69,5	68,9	93,3	89,9
B4	457	0,10	0,33	1759	1,1	0,4	1,51	31,3	27,3	49,1	46,6	70,3	68,8	99,4	89,4
B5	355	0,10	0,42	1864	0,8	0,7	1,12	20,6	12,7	35,6	31,7	56,6	53,3	74,6	73,1
B6	429	0,10	0,28	1858	0,9	0,9	1,13	34,2	36,9	53,7	57,5	75,6	81,1	97,3	103,1

B7	373	0,10	0,38	1861	0,8	0,5	1,10	14,3	19,2	37,8	38,8	57,8	61,1	79,5	81,7
B8	426		0,33	1858	1,0	1,2	1,15	25,4	31,4	38,2	44,9	57,2	57,7	67,2	64,8
B9	412	0,05	0,33	1858	0,9	0,8	1,12	25,5	30,0	42,8	46,6	64,5	64,8	74,6	80,5
B10	386	0,15	0,33	1858	0,9	0,6	1,11	28,8	23,9	42,6	47,6	67,0	74,9	94,3	99,8

**Tableau N.5.** Données de Malhotra : Composition des bétons et résistances (expérimentales et modèle)

béton	compositions							résistances (MPa)					
	c kg/m <sup>3</sup>	z <sub>fs</sub> /c	e/c	G+S kg/m <sup>3</sup>	e.s. sp % c	air %	E <sub>MP</sub> mm	f <sub>c3</sub>	mod	f <sub>c7</sub>	mod	f <sub>c28</sub>	mod
1	284		0,60	1817		1,7	0,91	24,0	19,7	27,5	24,6	34,1	28,6
2	267	0,05	0,63	1910		2,2	0,97	23,2	19,7	28,6	26,3	39,2	32,4
3	254	0,11	0,67	1956	0,3	1,8	0,96	23,1	21,4	30,3	29,3	41,6	37,0
4	239	0,18	0,71	1822	0,5	1,7	0,99	21,6	22,2	31,1	31,0	39,4	39,5
5	340		0,50	1900		1,6	1,07	28,0	27,0	32,5	31,9	38,3	35,8
6	323	0,05	0,53	1940	0,1	1,9	1,11	28,0	27,6	34,1	34,4	40,6	40,9
7	305	0,11	0,56	1804	0,3	1,9	1,14	29,5	28,6	38,5	36,8	49,0	44,9
8	289	0,18	0,59	1890	0,5	1,8	1,16	31,9	29,6	41,1	38,8	50,4	47,8
9	431		0,40	1941		1,8	1,41	30,6	36,2	37,2	40,9	42,6	44,7
10	415	0,05	0,42	1788	0,3	2,1	1,39	32,4	37,2	39,4	44,1	44,2	50,9
11	389	0,11	0,44	1884	0,4	1,6	1,46	33,2	39,7	43,6	48,3	50,2	56,8
12	367	0,18	0,47	1933	0,6	1,5	1,52	37,1	40,6	49,0	50,3	54,4	59,9
21	302	0,43	0,57	1766	1,8	1,3	1,60	40,9	41,0	51,6	51,7	67,7	60,8

**Tableau N.6.** Bétons de Rollet et al.: Composition et résistances (expérimentales et modèle)

béton	compositions							résistances (MPa)									
	c kg/m <sup>3</sup>	z <sub>fs</sub> /c	e/c	G+S kg/m <sup>3</sup>	e.s. sp % c	air %	E <sub>MP</sub> mm	f <sub>c1</sub>	mod	f <sub>c2</sub>	mod	f <sub>c7</sub>	mod	f <sub>c28</sub>	mod	f <sub>c90</sub>	mod
B20	250		0,88	1748		0,9	1,08	10,1	1,3	15,5	11,3	22,7	20,1	28,5	26,0	30,0	33,1
B40	400		0,54	1746		1,2	1,09	18,4	25,7	31,1	35,8	40,6	44,5	51,9	50,4	55,7	57,5
B60	400		0,44	1797	0,5	1,2	0,95	36,7	39,8	49,3	50,0	60,7	58,9	67,5	64,9	74,7	72,2
B80	450		0,35	1793	1,1	1,3	0,96	58,6	57,5	69,0	67,8	76,0	76,6	81,0	82,7	92,3	89,9
B40FS	400	0,10	0,60	1632		1,3	1,43	20,1	22,8	29,3	33,3	42,7	44,8	55,2	56,3	59,5	58,8
B80FS	400	0,10	0,41	1830	1,1	1,4	0,86	51,6	52,4	66,5	63,8	81,9	77,3	97,3	91,5	97,0	92,7
B100FS	450	0,10	0,36	1795	1,5	1,5	0,95	63,2	62,7	74,0	74,0	87,7	87,7	99,5	102,3	103,0	103,1
B120FS	550	0,10	0,30	1699	2,2	2,2	1,23	74,0	74,0	83,7	85,1	95,7	98,7	113,3	113,4	112,3	113,7

**Tableau N.7.** Données de Yamato et al.(1986) : Composition des bétons, résistances expérimentales et prévisions du modèle

béton	compositions							résistances (MPa)					
	c kg/m <sup>3</sup>	z <sub>fs</sub> /c	e/c	G+S kg/m <sup>3</sup>	e.s. sp % c	air %	E <sub>MP</sub> mm	f <sub>c7</sub>	mod	f <sub>c28</sub>	mod	f <sub>c90</sub>	mod
1	500		0,25	1923	1,6	2	1,32	45,7	49,5	54,6	61,1	63,6	71,5
2	475	0,05	0,26	1883	1,2	1,7	1,36			58,5	72,2	65,5	83,0
3	450	0,11	0,28	1865	0,4	1,6	1,34			68,3	79,0	75,0	90,1
4	400	0,25	0,31	1874	0,3	1,9	1,42	56,4	56,4	79,7	82,1	89,7	93,0
5	350	0,43	0,36	1881	0,1	2,2	1,48	51,0	54,7	75,8	78,5	87,1	89,1
6	450		0,35	1914	1,6	2,1	1,46			55,0	43,7	58,0	53,9
7	428	0,05	0,37	1884	0,3	2,1	1,46			62,1	52,1	67,9	62,8
8	405	0,11	0,39	1846	0,8	1,6	1,47			64,3	59,2	72,0	70,0
9	360	0,25	0,44	1865	0,4	1,7	1,53			64,0	63,0	72,7	73,8
10	315	0,43	0,50	1875	0,2	2,2	1,60			62,9	59,3	72,3	69,8
11	390		0,45	1917	1,5	1,7	1,45			41,3	33,9	47,6	44,1
12	371	0,05	0,47	1884	0,5	1,8	1,43			49,0	41,0	61,2	51,7
13	351	0,11	0,50	1881	0,2	2,2	1,48			57,3	44,6	66,1	55,4
14	312	0,25	0,56	1843	0,8	1,9	1,51			52,7	49,2	62,6	59,9
15	273	0,43	0,64	1873	0,5	1,8	1,60			50,2	47,6	61,6	58,1
16	330		0,55	1895	1,1	2	1,24	18,5	14,7	25,0	26,4	37,4	36,9
17	323	0,05	0,58	1881	0,6	1,6	1,43			27,9	32,9	45,7	43,6
18	306	0,11	0,61	1886	0,4	1,7	1,45			33,6	36,9	47,6	47,6
19	272	0,25	0,69	1932		1,5	1,46	20,6	19,7	34,3	40,8	44,5	51,5
20	238	0,43	0,79	1859	0,9	1,8	1,51	21,3	18,9	36,4	38,6	47,6	49,1

**Tableau N.8.** Données de Yamato et al.(1989) : Composition des bétons, résistances expérimentales et prévisions du modèle

béton	compositions								résistances (MPa)					
	c kg/m <sup>3</sup>	z <sub>fs</sub> /c	type fs	e/c	G+S kg/m <sup>3</sup>	e.s. sp % c	air %	E <sub>MP</sub> mm	f <sub>c7</sub>	mod	f <sub>c28</sub>	mod	f <sub>c90</sub>	mod
CA-0	320			0,55	1967		2,5	1,25	20,0	19,1	25,5	27,9	30,0	31,6
CA-10	288	0,11	A	0,61	1957	0,3	2,4	1,29	22,0	20,4	34,5	32,6	44,0	43,8
CA-20	256	0,25	A	0,69	1947	0,5	2,3	1,33	20,5	20,8	35,0	35,0	45,0	47,6
CB-0	320			0,55	1979		2,1	1,21	19,5	19,9	30,0	28,8	33,5	32,5
CB-10	288	0,11	B	0,61	1987	0,4	1,3	1,18	22,0	22,0	36,0	36,0	44,0	43,9
CB-20	256	0,25	B	0,69	1978	0,6	1,2	1,21	21,0	21,9	37,0	38,7	45,5	47,8
CB-30	224	0,43	B	0,79	1962	1,0	1,3	1,27	24,0	20,6	43,0	38,2	47,0	46,4
CC-0	320			0,55	1979		2,1	1,21	19,5	19,9	30,0	28,8	33,0	32,5
CC-10	288	0,11	C	0,61	1984	0,4	1,4	1,19	25,0	27,1	40,5	42,4	47,0	49,7
CC-20	256	0,25	C	0,69	1975	0,6	1,3	1,22	30,0	30,0	46,5	46,5	54,0	53,4
CC-30	224	0,43	C	0,79	1947	1,1	1,8	1,32	32,0	28,4	48,0	43,1	56,0	48,4

**Tableau N.9.** Données de Kim et al. : Composition des bétons, résistances expérimentales et prévisions du modèle

bét.	compositions							résistances (MPa)												
	c kg/m <sup>3</sup>	z <sub>cv</sub> /c	e/c	G+S kg/m <sup>3</sup>	e.s. % c	sp %	air mm	f <sub>c3</sub>	mod	f <sub>c7</sub>	mod	f <sub>c28</sub>	mod	f <sub>c90</sub>	mod	f <sub>c180</sub>	mod	f <sub>c365</sub>	mod	
A0	330		0,60	1751			1,8	0,84	15,4	15,7	23,6	23,2	32,9	32,0	38,6	35,9	41,6	42,1	42,5	43,1
A1	297	0,11	0,67	1736			2	0,89	13,1	12,9	21,8	20,8	33,8	30,3	40,3	35,9	45,5	42,9	47,6	44,8
A2	264	0,25	0,75	1722			1,9	0,91	10,2	10,7	18,0	18,9	28,0	29,0	37,2	35,9	41,6	43,6	44,8	45,8
A3	231	0,43	0,86	1706			1,9	0,94	7,2	8,2	13,5	16,6	25,0	27,1	36,0	34,8	40,1	42,8	43,2	45,2
B0	350		0,55	1759			1,9	0,86	18,7	19,1	26,6	26,6	36,1	35,4	40,2	39,3	46,3	45,4	46,5	46,5
B1	315	0,11	0,61	1733			2,1	0,90	16,0	16,1	25,4	24,0	38,3	33,5	45,8	39,3	49,6	46,4	51,8	48,2
B2	280	0,25	0,69	1718			2,1	0,94	14,6	13,5	22,6	21,7	33,8	31,9	43,5	39,0	50,0	46,7	52,1	49,1
B3	254	0,41	0,76	1702			2,1	0,99	12,7	11,9	18,3	20,4	30,9	31,0	39,3	39,0	47,0	47,1	48,2	49,6
C0	420		0,41	1757	0,5	2	0,87	34,0	34,2	43,6	41,7	49,7	50,5	56,3	54,4	60,4	60,5	61,9	61,6	
C1	378	0,11	0,45	1740	0,5	2	0,90	31,5	31,0	42,1	39,0	50,3	48,8	57,5	55,1	62,8	62,4	66,5	64,5	
C2	336	0,25	0,51	1720	0,6	2	0,95	29,4	27,4	38,0	35,9	48,0	46,4	56,5	54,5	61,4	62,7	65,4	65,5	
C3	294	0,43	0,58	1700	0,7	2	0,99	24,2	23,6	33,7	32,5	42,8	43,7	53,5	52,9	57,6	61,6	61,3	64,6	
D0	480		0,36	1708	0,6	2	1,01	45,0	41,3	49,1	48,7	56,3	57,3	59,7	61,1	66,6	67,1	68,8	68,2	
D1	432	0,11	0,40	1687	0,6	2	1,05	39,5	37,8	50,2	45,8	55,7	55,4	64,3	61,8	72,4	69,2	74,8	71,3	
D2	384	0,25	0,45	1665	0,6	2	1,10	34,1	34,1	44,9	42,6	56,0	53,2	61,3	61,5	71,4	69,8	75,3	72,6	
D3	336	0,43	0,51	1643	0,7	2	1,15	27,0	29,9	39,1	38,8	51,8	50,1	59,5	59,7	68,9	68,4	73,9	71,5	
E0	520		0,33	1680	0,7	2	1,09	45,9	46,3	52,2	53,6	62,1	62,1	63,3	65,9	71,2	71,8	71,4	72,9	
E1	468	0,11	0,37	1656	0,7	2	1,14	43,4	42,7	51,9	50,6	61,7	60,2	65,3	66,7	75,4	74,0	77,6	76,2	
E2	416	0,25	0,41	1634	0,8	2	1,20	39,6	38,6	46,6	47,1	58,6	57,7	66,1	66,1	78,1	74,5	78,9	77,3	
E3	364	0,43	0,47	1610	0,9	2	1,25	28,8	34,3	36,5	43,2	44,2	54,5	57,7	64,3	67,5	73,1	72,8	76,3	
F0	600		0,28	1625	0,8	2	1,27	56,5	56,1	61,2	63,3	71,8	71,6	73,8	75,3	82,0	81,1	83,4	82,2	
F1	540	0,11	0,31	1599	0,8	2	1,32	49,9	52,2	56,6	60,0	67,7	69,6	75,4	76,2	85,2	83,5	87,4	85,7	
F2	480	0,25	0,35	1572	0,9	2	1,39	44,0	47,7	50,5	56,1	65,0	66,7	72,8	75,5	81,3	83,8	85,2	86,8	
F3	420	0,43	0,40	1546	1,2	2	1,46	34,5	42,6	40,0	51,5	51,9	62,9	60,4	73,1	70,8	82,0	78,6	85,2	
G1	550		0,31	1659	0,8	2	1,16	47,0	49,7	57,6	56,9	68,5	65,4							
G2	495	0,11	0,35	1635	0,8	2	1,22	46,8	46,0	54,9	53,9	66,5	63,5							

**Tableau N.10.** Données de Naproux : Composition des mortiers, résistances expérimentales et prévisions du modèle (teneur en air estimée à 4 %)

mortier	compositions						résistances (MPa)									
	c kg/m <sup>3</sup>	z <sub>cv</sub> /c	e/c	sable kg/m <sup>3</sup>	e.s. sp % c	E <sub>MP</sub> mm	f <sub>c2</sub>	mod	f <sub>c7</sub>	mod	f <sub>c28</sub>	mod	f <sub>c90</sub>	mod	f <sub>c365</sub>	mod
M-T	500		0,47	1499		0,19	24,2	32,5	39,6	43,6	54,3	53,9	65,1	63,4	73,8	71,5
M-CB	345	0,43	0,66	1477		0,20	15,2	12,1	24,0	24,2	37,7	37,5	53,8	53,5	69,1	64,4
M-B8	352	0,43	0,60	1508		0,18	17,9	24,4	36,0	41,2	56,0	65,7	78,0	80,7		
M-B12	349	0,43	0,63	1494		0,19	17,3	19,3	29,0	34,2	48,8	51,6	68,3	68,4	88,5	83,7
M-B24	347	0,43	0,64	1486		0,20	16,0	16,5	25,3	33,5	43,4	49,9	63,8	66,9		
M-F6	354	0,43	0,59	1518		0,18	29,1	23,9	44,7	38,6	66,8	56,0	80,0	76,1	91,9	93,8
M-F11	352	0,43	0,60	1510		0,18	22,6	21,2	34,9	36,4	57,3	57,4	72,3	72,4		
M-F22	349	0,43	0,62	1497		0,19	18,2	17,3	31,3	32,3	52,9	52,9	67,2	67,2		
M-F45	348	0,43	0,63	1493		0,19	16,9	16,8	29,8	29,8	47,3	46,2	61,4	61,5		
M-F65	346	0,43	0,65	1482		0,20	15,8	15,3	27,5	27,8	42,7	41,3	58,0	57,3		
M-G11	341	0,43	0,69	1463		0,21	14,0	12,6	21,9	23,6	34,9	34,2	48,8	46,6		
M-G22	337	0,43	0,72	1445		0,22	12,6	11,4	20,5	21,2	30,1	30,1	41,0	40,8	50,5	52,6
M-G45	335	0,43	0,74	1434		0,22	11,2	7,5	19,0	18,1	25,0	25,4	35,6	34,5		
M-G65	333	0,43	0,76	1425		0,23	9,4	6,5	17,4	14,7	23,1	22,2	31,4	28,7	42,7	36,1
M-T sp	526		0,37	1579	1,0	0,15	50,2	50,2	61,6	61,6	72,2	72,2	80,6	82,0	86,9	90,3
M-CB sp	364	0,43	0,50	1561	1,4	0,16	25,7	25,8	38,6	38,4	51,4	53,1	67,0	71,2	83,1	83,2
M-B8 sp	374	0,43	0,43	1603	1,4	0,14	45,5	45,5	64,6	64,5	93,3	93,4	110,0	110,1		
M-B12 sp	369	0,43	0,47	1582	1,4	0,15	36,5	36,5	52,9	53,0	74,4	72,7	92,1	91,7	108,8	109,0
M-B24 sp	365	0,43	0,49	1566	1,4	0,16	30,9	30,9	49,8	49,8	68,1	68,1	87,2	87,3		
M-F6 sp	384	0,43	0,36	1648	1,4	0,12	55,8	55,8	72,8	72,9	93,7	93,8	118,4	118,5	139,6	139,8
M-F11 sp	377	0,43	0,41	1614	1,4	0,14	44,0	44,1	61,2	61,2	83,0	86,2	104,0	103,3		
M-F22 sp	372	0,43	0,45	1595	1,4	0,14	35,9	36,2	53,1	53,1	74,0	77,4	90,2	93,5	108,8	108,9
M-F45 sp	367	0,43	0,48	1575	1,4	0,15	32,0	32,0	47,1	45,9	64,3	64,4	82,6	81,4		
M-F65 sp	364	0,43	0,50	1561	1,4	0,16	29,0	29,1	42,5	42,3	57,0	57,0	75,0	75,1		
M-G11 sp	355	0,43	0,57	1523	1,4	0,18	22,0	21,8	33,1	33,1	44,0	44,0	59,0	50,9		
M-G22 sp	350	0,43	0,61	1501	1,4	0,19	19,4	19,4	29,3	29,2	37,9	38,0	48,8	49,2	61,8	61,8
M-G45 sp	347	0,43	0,63	1486	1,4	0,20	13,8	14,1	23,4	24,9	31,8	31,7	40,6	41,0		
M-G65 sp	343	0,43	0,66	1470	1,4	0,20	11,9	11,9	19,8	19,9	26,8	26,9	33,1	33,1	40,5	40,5

**Tableau N.11.** Données de Naproux : Composition des bétons, résistances expérimentales et prévisions du modèle (teneurs en air estimée à 2 % pour les bétons ordinaires et à très hautes performances, à 1 % pour les BHP)

béton	compositions							résistances (MPa)							
	c kg/m <sup>3</sup>	z <sub>cv</sub> /c	z <sub>fs</sub> /c	e/c	G+S kg/m <sup>3</sup>	e.s. sp % c	E <sub>MP</sub> mm	f <sub>c3</sub>	mod	f <sub>c7</sub>	mod	f <sub>c28</sub>	mod	f <sub>c90</sub>	mod
BO-T1	393			0,49	1756		1,62			34,3	34,3	38,7	42,2	45,8	49,4
BO-T2	271			0,73	1842		1,28			24,3	17,3	28,3	25,4	38,7	32,8
BO-CB	291	0,33		0,69	1702		1,85			19,8	18,7	27,5	28,3	35,8	39,5
BO-F45	295	0,33		0,64	1735		1,71			22,6	24,2	31,1	35,9	40,1	46,9
BO-F22	293	0,33		0,67	1718		1,78			21,3	23,5	30,0	37,6	38,7	47,9
BO-G11	291	0,33		0,71	1695		1,87			19,2	19,0	26,3	26,9	35,7	35,9
BO-G22	290	0,33		0,72	1685		1,92			18,1	18,1	25,9	25,0	35,5	32,9
BHP-T	469			0,36	1825	1,2	1,57			70,0	70,0	79,0	82,2	92,1	92,1
BHP-CB	350	0,33		0,49	1777	1,5	1,76			61,9	45,0	70,4	60,6	83,1	77,8
BHP-B12	351	0,33		0,47	1799	1,5	1,67			64,6	57,7	77,8	77,8	94,1	96,2
BHP-F11	353	0,33		0,46	1807	1,5	1,64			67,4	59,7	85,3	83,7	96,1	99,8
BHP-F22	350	0,33		0,48	1789	1,5	1,71			64,4	52,7	78,0	76,0	93,6	91,3
BHP-FS1	420		0,10	0,42	1795	1,3	1,69			74,9	74,0	88,9	89,3	96,8	98,2
BTHP1	483			0,28	1827	2,3	1,47	78,9	78,9			100,1	97,3	107,2	107,2
BTHP2 cv	436	0,11		0,30	1823	2,5	1,49	76,5	77,6			104,1	104,2	112,4	117,7
BTHP3 fs	438		0,11	0,30	1822	2,5	1,49	82,7	83,5			117,9	116,1	125,8	125,0
BTHP4 cv	388	0,25		0,33	1813	2,8	1,52	73,3	74,0			107,0	107,1	117,6	122,7
BTHP5 cv fs	390	0,12	0,12	0,33	1817	2,8	1,51	81,0	81,4			120,2	118,9	127,7	130,5
BTHP6 fs	391		0,25	0,33	1813	2,8	1,53	86,0	85,1			128,6	125,5	139,8	134,0
BTHP7 cv	338	0,43		0,38	1798	3,2	1,58	67,5	67,6			103,7	104,8	121,1	121,2
BTHP8 cv fs	341	0,29	0,14	0,37	1806	3,2	1,55	76,6	76,2			118,3	116,7	130,0	129,7
BTHP9 cv fs	343	0,14	0,29	0,36	1809	3,2	1,54	82,2	82,8			117,5	125,2	137,5	135,6
BTHP10 fs	344		0,43	0,36	1805	3,2	1,56	85,9	85,9			110,8	129,0	122,2	137,5
BTHP11 cv fs	291	0,50	0,17	0,44	1786	3,8	1,63	68,4	66,3			109,1	107,0	124,4	120,2
BTHP12 cv fs	294	0,17	0,50	0,41	1799	3,8	1,58	80,8	79,9			103,0	121,8	114,7	131,6